

SÉRIE A, N° 3312
N° D'ORDRE : 4184

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Anne-Marie **BATICLE** née **GUINARD**

**1^{re} THÈSE. — Contribution à l'étude de la cinétique
de la réaction d'électrode : Amalgame
de cadmium-sulfate de cadmium.**

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 3 Juin 1959 devant la Commission d'Examen.

MM. SOUCHAY, *Président.*

ARNOULT }
Mlle QUINTIN } *Examineurs.*

SÉRIE A, N° 3312

N° D'ORDRE : 4184

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Anne-Marie BATICLE née GUINARD



**1^{re} THÈSE. — Contribution à l'étude de la cinétique
de la réaction d'électrode: Amalgame
de cadmium-sulfate de cadmium.**

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 3 Juin 1959 devant la Commission d'Examen.

MM. SOUCHAY, *Président.*

ARNOULT
Mlle QUINTIN } *Examineurs.*

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PROFESSEURS

Doyen J. PÉRÈS

G. JULIA	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	SCHWARTZ	T	Calcul différentiel et intégral.
FOCH	T	Mécanique physique et expérimentale.	CHOUARD	T	Physiologie végétale.
De BROGLIE	T	Théories physiques.	MALAVARD	T	Aviation.
PRENANT	T	Anatomie et Histologie comparées.	BRELOT	T	Calcul différentiel.
PÉRÈS	T	Mécanique des fluides et applications.	NORMANT	T	Chimie organique.
M. CURIE	T	Physique (S.P.C.N.).	BENARD	T	Chimie (P.C.B.).
BARRABÉ	T	Géologie structurale et géologie appliquée.	BUVAT	T	Botanique (E.N.S.).
J. BOURCART	T	Géographie physique et Géologie dynamique.	DUGUÉ	T	Statistiques mathématiques.
PLANTEFOL	T	Botanique.	GÉLOSO	T	Chimie (S.P.C.N.).
GRASSÉ	T	Evolution des êtres organisés.	SOULAIRAC	T	Psychophysiologie.
PRÉVOST	T	Chimie organique.	ULRICH	T	Physiologie végétale.
BOULIGAND	T	Application de l'analyse à la Géométrie.	MARÉCHAL	T	Optique théorique et appliquée.
CHAUDRON	T	Chimie appliquée.	KIRRMANN	T	Théories chimiques.
WYART	T	Minéralogie.	CHADEFAUD	T	Botanique.
TEISSIER	T	Zoologie.	DESTRIAU	T	Physique (M.P.C.).
MANGENOT	T	Biologie végétale.	M ^{lle} LE BRETON	T	Physiologie générale.
P. AUGER	T	Physique quantique et relativité.	SALEM	T	M. thématiques générales.
MONNIER	T	Physiologie générale.	LELONG	T	Mathématiques générales.
PIVETEAU	T	Paléontologie.	DEVILLERS	T	Anatomie et Histologie comparées.
ROCARD	T	Physique (E.N.S.).	EHRESMANN	T	Topologie algébrique.
H. CARTAN	T	Mathématiques (E.N.S.).	FRANÇON	T	Physique (S.P.C.N.).
LAFFITTE	T	Chimie générale.	GLANGEAUD	T	Géographie physique et Géologie dynamique.
FAVARD	T	Géométrie supérieure.	GODEMENT	T	Mathématiques (M.P.C.).
COULOMB	T	Physique du globe.	PISOT	T	Calcul des probabilités.
M ^{lle} COUSIN	T	Biologie animale (S.P.C.N.).	E. ROCH	T	Géologie.
CHRÉTIEN	T	Chimie minérale.	SCHATZMANN	T	Astrophysique.
P. DRACH	T	Zoologie.	TERMIER	T	Paléontologie stratigraphique.
KÄSTLER	T	Physique (E.N.S.).	ZAMANSKY	T	Mathématiques générales.
EPHRUSSI	T	Génétique.	LENNUIER	T	Physique (M.G.P.).
WURMSER	T	Biologie physico-chimique.	RIZET	T	Génétique.
RIVIÈRE	T	Géologie (S.P.C.N.).	ROUTHIER	T	Géologie appliquée.
GAUTHERET	T	Biologie végétale (P.C.B.).	M ^{me} TONNELAT	T	Théories physiques.
LUCAS	T	Recherches physiques.	DIXMIER	T	Mathématiques (M.P.C.).
A. THOMAS	T	Biologie cellulaire.	SOUCHAY	T	Chimie générale.
ARNULF	T	Optique appliquée.	AIGRAIN	T	Electrotechnique.
M. MORAND	T	Enseignement de Physique.	BRUSSET	T	Chimie minérale.
SOLEILLET	T	Physique.	M. LEVY	T	Physique théorique.
FORTIER	T	Mécanique expérimentale des fluides	M ^{me} CHAIX	T	Chimie biologique.
DANJON	T	Astronomie.	M ^{me} HUREL-PY	T	Biologie végétale (P.C.B.).
LAFORTE	T	Physique générale et Radioactivité.	PIAUX	T	Chimie (P.C.B.).
JANET	T	Mécanique analytique et Mécanique céleste.	BRUN	T	Mécanique expérimentale des fluides.
PETIT	T	Biologie maritime.	LEDERER	T	Chimie des substances organiques naturelles.
QUENEY	T	Météorologie et dynamique atmosphérique.	M ^{me} DUBREIL	T	Mathématiques.
GALLIEN	T	Embryologie.	M ^{me} LE LONG	T	Mathématiques (E.N.S.).
EICHORN	T	Biologie végétale (S.P.C.N.).	BELLAIR	T	Géologie (S.P.C.N.).
De CUGNAC	T	Biologie végétale (S.P.C.N.).	COTTE	T	Physique (M.P.C.).
M ^{lle} CAUCHOIS	T	Chimie physique.	J.-E. DUBOIS	T	Chimie (S.P.C.N.).
THELLIER	T	Physique du globe.	LAMOTTE	T	Zoologie (E.N.S.).
L'HÉRITIER	T	Génétique.	LE ROLLAND	T	Mécanique des fluides.
GRIVET	T	Radioélectricité.	André MICHEL	T	Chimie (S.P.C.N.).
PONCIN	T	Mécanique générale.	OLMER	T	Energétique générale.
DUBREIL	T	Arithmétique et théorie des nombres.	ROUAULT	T	Physique générale.
QUELET	T	Chimie organique.	GAUTHIER	T	Mécanique appliquée.
CAGNIARD	T	Géophysique appliquée.	BARCHWITZ	T	Chimie physique.
CHAMPETIER	T	Chimie macromoléculaire.	BROSSEL	T	Physique atomique.
CUVILLIER	T	Géologie structurale et Géologie appliquée.	BUSER	T	Biologie animale (P.C.B.).
JUNG	T	Pétrographie.	CAMUS	T	Biologie végétale (P.C.B.).
TRILLAT	T	Microscopie et diffraction électronique.	CASTAING	T	Physique générale.
WIEMANN	T	Chimie organique et structurale.	CURIEN	T	Minéralogie et cristallographie.
JACQUINOT	T	Spectroscopie et physique céleste.	MOYSE	T	Physiologie végétale.
VASSY	T	Physique de l'Atmosphère.	NOIROT	T	Evolution des êtres organisés.
DESTOUCHES	T	Théories physiques.	PANNETIER	T	Chimie (S.P.C.N.).
M. PRUVOST	T	Géologie.	POSSOMPE	T	Biologie animale (P.C.B.).
AMIEL	T	Chimie générale (P.C.B.).	PULLMANN	T	Chimie théorique.
HOCART	T	Minéralogie.	TEILLAC	T	Physique nucléaire et Radioactivité.
J.-P. MATHIEU	T	Physique (P.C.B.).	TONNELAT	T	Biologie physico-chimique.
COUTEAUX	T	Biologie animale (P.C.B.).	VILLE	T	Econométrie.
MAY	T	Biologie animale (P.C.B.).	WILLEMART	T	Chimie (P.C.B.).
CHOQUES	T	Calcul différentiel et intégral.	DODÉ	T	Chimie.
FELDMANN	T	Biologie (P.C.B.).	FREYMANN	T	Physique (S.P.C.N.).
GUINIER	T	Physique des solides.	GUINOCHE	T	Biologie végétale (Orsay).
JOST	T	Physiologie comparée.	ROLLET	T	Chimie (P.C.B.).
FORTET	T	Calcul des probabilités.	M ^{lle} JOSIEN	T	Chimie (P.C.B.).
			CHEVALLEY	T	Géométrie algébrique et théorie des groupes.
			ARNOULT	T	Physique (Orsay).
			CHAPELLE	T	Physique (Orsay).
			DELANGE	T	Mathématiques (Orsay).
			DENY	T	Mathématiques (Orsay).
			P. GERMAIN	T	Mécanique théorique des fluides.
			G. LUCAS	T	Géologie.

Secrétaire général C. MONIER

*A la mémoire
du Professeur René AUDUBERT*

*A Monsieur Maurice BONNEMAY,
Professeur au Conservatoire National des Arts et Métiers,
Directeur du Laboratoire d'Électrolyse du CNRS.*

INTRODUCTION

Ce travail a été entrepris dans le cadre de nombreuses études déjà effectuées dans notre laboratoire : [10], [15], [17], [31], [52], [53], [54], [57], [95], [96], [97], ayant pour objet la détermination de mécanismes de réactions d'électrode.

Nous avons choisi de travailler avec des électrodes à gouttes d'amalgame pour éviter, d'une part, les difficultés de reproductibilité des surfaces métalliques solides, d'autre part les contaminations toujours possibles des électrodes d'amalgame stationnaire.

Le phénomène essentiel dans une réaction d'électrode est le transfert des charges à l'interface métal-solution. Il n'est cependant pas toujours le phénomène prépondérant. La surtension de transfert correspondante est souvent faible devant la surtension de concentration, due généralement à la diffusion et quelquefois aux réactions chimiques associées. Ainsi, le processus de transfert des charges sur une électrode d'amalgame ne demande, pour de nombreux métaux, qu'une faible énergie d'activation. La vitesse de diffusion est souvent le facteur contrôlant la réaction. Pour mesurer la vitesse du processus de transfert lui-même, il faut arriver à séparer ces deux processus partiels.

Nous connaissons les méthodes de travail en courant alternatif exposées par RANGLES et SOMERTON [72] ou GERISCHER [26]. Ces méthodes permettent d'isoler commodément la diffusion et facilitent ainsi la détermination du phénomène de transfert. Nous nous sommes proposés d'adapter les mesures en courant continu et celles à l'aide de traceurs radioactifs, de façon à obtenir une évaluation précise des paramètres du transfert, même dans le cas défavorable où la diffusion a un rôle important dans la réaction d'électrode.

Notre plan de travail a été le suivant :

Tout d'abord, analyse de la théorie générale des réactions d'électrode et son application au cas particulier d'une électrode à gouttes d'amalgame. Puis établissement d'une méthode de travail qui permette, en faisant varier certains facteurs expérimentaux, de dégager dans la réaction d'électrode le phénomène essentiel (transfert des charges), des phénomènes accessoires (diffusion, réactions associées).

Cette méthode étant établie, il a fallu mettre au point un ensemble expérimental judicieux permettant à la fois des mesures précises en courant continu (valeurs instantanées des courants et non valeurs moyennes de la polarographie classique), et des mesures utilisant les traceurs radioactifs.

Dans les conditions expérimentales élaborées, l'application de cette méthode de travail à l'amalgame de cadmium, en présence de solutions de sulfate de cadmium, nous a permis une étude cinétique de cette électrode, que nous exposerons dans cet ouvrage.

PREMIÈRE PARTIE

NOTIONS GÉNÉRALES SUR LES RÉACTIONS D'ÉLECTRODE ET LES ÉLECTRODES A GOUTTES

Avant de commencer l'exposé de notre travail qui a pour objet l'étude d'une réaction d'électrode particulière: électrode à gouttes d'amalgame de cadmium en équilibre avec une solution de sulfate de cadmium, nous exposerons brièvement la théorie générale des réactions d'électrode, mise au point par de nombreux auteurs. Nous ajouterons quelques données essentielles sur les électrodes à gouttes.

Pour définir les réactions d'électrode, il nous paraît intéressant de nous référer aux travaux du C.I.T.C.E. [1]: « une réaction d'électrode est une réaction à laquelle participent les constituants de deux phases en contact, et par laquelle un transfert de charges a lieu du sein d'une des phases au sein de l'autre phase » ⁽¹⁾.

On peut distinguer deux types de réactions différant par le mode de transfert des charges. Dans le cas d'une électrode inattaquable en équilibre avec un système d'oxydo-réduction en solution, le transfert des charges est un déplacement d'électrons d'une phase dans l'autre. Dans le deuxième type de réactions, le transfert de charges électriques s'accompagne d'un échange de matière entre les deux phases. C'est le cas des électrodes métalliques en équilibre avec des solutions d'ions du même métal.

Les méthodes proposées pour étudier les réactions d'électrode sont très diverses et de très nombreux travaux ont été publiés à leur sujet. Nous signalons les bibliographies importantes publiées ces dernières années, qui permettent d'avoir une vue d'ensemble de ces travaux et leurs références particulières: [2], [3], [4], [5], [6] et [7].

CHAPITRE I

THÉORIE GÉNÉRALE DES RÉACTIONS D'ÉLECTRODES

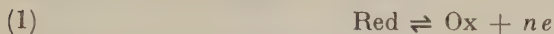
Exposé et historique

Le phénomène essentiel dans une réaction d'électrode est le transfert des charges à l'interface métal-solution. Il n'est cependant pas toujours le phénomène prépondérant. La surtension de transfert correspondante est souvent faible devant la surtension de concentration, due généralement à la diffusion et quelquefois aux réactions chimiques associées. Il s'agit donc, dans une telle étude, de séparer chaque élément et de voir son rôle dans l'ensemble des résultats expérimentaux. Selon les vitesses respectives de ces

⁽¹⁾ Nous donnerons le même sens, dans cet exposé, aux expressions « réaction d'électrode » ou « réaction électrochimique ».

différents phénomènes, quand ils coexistent, la vitesse de la réaction et, par suite, le potentiel de l'électrode, seront déterminés par tous ou plusieurs de ces facteurs, ou même par un seul dans le cas où l'un des processus partiels est suffisamment lent pour que la contribution des autres soit négligeable.

L'analyse de cet ensemble se fait en établissant les relations qui unissent le courant et le potentiel dans les cellules électrolytiques. Considérons la réaction électrochimique caractérisée par l'équilibre :



où Ox et Red représentent soit des espèces chimiques en équilibre d'oxydo-réduction dans la solution, soit le métal (d'une électrode solide ou dans un amalgame) en équilibre avec des ions du même métal dans la solution. Une telle électrode possède (par rapport à une électrode de référence) un potentiel réversible défini par la loi de Nernst :

$$(2) \quad V_0 = E_0 - \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln \frac{[\text{Red}]_0}{[\text{Ox}]_0}.$$

Les équations (1) et (2) représentent l'équilibre thermodynamique de l'électrode et ne comportent aucune hypothèse sur la cinétique.

E_0 est le potentiel normal du système étudié. $[\text{Red}]_0$ et $[\text{Ox}]_0$ représentent les activités des corps Red et Ox. Le passage du courant dans une telle électrode va déterminer son potentiel $V \neq V_0$. La grandeur :

$$(3) \quad \eta = V - V_0$$

est appelée la surtension de l'électrode. Certains auteurs, en particulier dans la littérature allemande [8], emploient l'expression de polarisation. La commission de nomenclature du C.I.T.C.E. préconise l'emploi du terme polarisation pour désigner le phénomène, et du terme surtension pour désigner la grandeur correspondante.

Les trois processus qui peuvent contribuer à créer la polarisation d'une électrode vont permettre de définir trois sortes de polarisation :

1° *La polarisation de transfert.* — Le transfert des charges à travers la double couche électrochimique à l'interface métal-solution, crée la polarisation de transfert.

2° *La polarisation de diffusion.* — Elle est créée par un appauvrissement ou un enrichissement en corps actifs à la surface de l'électrode, dans les deux phases, quand la vitesse de diffusion est trop lente pour compenser la consommation ou la production de ces corps par le courant.

3° *La polarisation de réaction.* — Elle existe quand les corps actifs sont produits ou consommés par des réactions chimiques lentes, précédant ou suivant le transfert.

1° Polarisation de transfert.

Les recherches déjà anciennes de BUTLER [9] et AUDUBERT [10] en 1924 ont donné la forme générale de la relation qui unit le courant et le potentiel dans une réaction électrochimique. ERDEY-CRUZ et VOLMER [11] ont donné une forme plus correcte en 1930. GURNEY [12] et FOWLER [13] ont établi cette relation en se basant sur la théorie des quanta. FRUMKIN [14] a précisé ce type de relation dans le cas de la surtension de l'hydrogène. AUDUBERT [15] a étudié le cas des électrodes métalliques.

En se reportant à ces travaux, on peut établir l'équation suivante [4] exprimant la relation entre la densité de courant i et le potentiel V sur une électrode :

$$(4) \quad i = k_r [\text{Red}] e^{\frac{W - \alpha n \mathcal{F} V}{RT}} - k_o [\text{Ox}] e^{\frac{W' + (1-\alpha)n \mathcal{F} V}{RT}}$$

qui exprime que la densité de courant i , autrement dit la vitesse de la réaction électrochimique, est égale à la différence des vitesses de la réaction (1) dans les deux sens. Dans cette équation, k_r et k_o sont les constantes cinétiques, W et W' sont les énergies d'activation pour les deux processus direct et inverse de la réaction (1), $[\text{Red}]$ et $[\text{Ox}]$ sont les activités des corps actifs à la surface (1).

Revenons à l'équilibre thermodynamique de cette électrode en l'absence de courant imposé, nous avons : $V = V_o$, $i = 0$, et la formule (4) doit nous donner, ainsi transformée, la notion de courant de transfert I_o défini comme la valeur absolue, à l'équilibre, de chacun des deux courants élémentaires en sens inverse.

$$(5) \quad I_o = k_r [\text{Red}]_o e^{\frac{W - \alpha n \mathcal{F} V_o}{RT}} = k_o [\text{Ox}] e^{\frac{W' + (1-\alpha)n \mathcal{F} V_o}{RT}}$$

Les équations (4) et (5) ne tiennent pas compte du potentiel électrocinétique ψ . Celui-ci est lié, d'après la théorie de la couche diffuse de STERN [16], à l'existence d'une différence entre la concentration ionique de la double couche rigide, et la concentration à l'intérieur de la solution. Ce potentiel est indépendant de la concentration des corps déterminant le potentiel, lorsqu'il y a un excès d'un électrolyte étranger et nous pourrions l'inclure dans les constantes. Cet électrolyte étranger va permettre, dans la suite de cet exposé, de confondre activités et concentrations : sa présence assure une force ionique constante qui permet d'inclure les coefficients d'activité dans les constantes. (Dans la suite de ce travail, nous emploierons toujours un électrolyte support, ce qui nous permettra d'écrire les équations directement avec les concentrations.)

La formule (4) peut encore s'écrire en tenant compte de (5) :

$$(6) \quad \frac{i}{I_o} = \frac{[\text{Red}]}{[\text{Red}]_o} e^{\frac{\alpha n \mathcal{F} \eta}{RT}} - \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Ox}]_o} e^{\frac{(1-\alpha)n \mathcal{F} \eta}{RT}}$$

Lorsque les activités $[\text{Red}]$ et $[\text{Ox}]$ à la surface de l'électrode peuvent se confondre respectivement avec $[\text{Red}]_o$ et $[\text{Ox}]_o$, activités au sein de la solution ou de l'électrode, on a une polarisation de transfert pur.

2° Polarisation de diffusion.

Généralement, ces activités $[\text{Red}]$ et $[\text{Ox}]$ sont différentes des activités à l'équilibre, car la consommation ou la production des corps actifs sur l'électrode, imposées par le courant, doivent être compensées par la diffusion et, dans la plupart des cas, celle-ci n'est pas assez rapide. L'appauvrissement ou l'enrichissement en corps actifs, à la surface de l'électrode, crée

(1) Dans le cas général (lorsqu'il y a des réactions chimiques associées à la réaction d'électrode ou lorsque le mécanisme de cette réaction est indirect), les corps introduits (1), les corps déterminant le potentiel (2), et les corps actifs (4) peuvent être différents les uns des autres. Comme nous étudierons dans ce travail le système Cd/Cd^{++} , ce sont les mêmes espèces qui interviennent dans les trois équations, et nous ne ferons pas de distinctions entre elles dans cet exposé.

une polarisation de diffusion qui s'ajoute à la polarisation de transfert. Lorsque la concentration d'une des espèces actives tombe, à la limite, jusqu'à zéro, le courant atteint une valeur limite que nous appellerons I_A à l'anode et I_K à la cathode. Les lois de Fick et de Faraday nous permettent d'écrire :

$$(7) \quad [\text{Red}] = [\text{Red}]_0 \cdot \left(1 - \frac{i}{I_A}\right)$$

$$(8) \quad [\text{Ox}] = [\text{Ox}]_0 \cdot \left(1 + \frac{i}{I_K}\right)$$

I_A et I_K sont les valeurs absolues des courants limites ;
 i est positif à l'anode, négatif à la cathode.

L'équation (6) peut alors se transformer :

$$(9) \quad \frac{i}{I_0} = \left(1 - \frac{i}{I_A}\right) e^{\frac{\alpha n F}{RT} \eta} - \left(1 + \frac{i}{I_K}\right) e^{-\frac{(1-\alpha)n F}{RT} \eta}$$

Si le transfert des charges n'est pas freiné par une barrière de potentiel dans la double couche, I_0 tend vers l'infini. Il n'y a plus qu'une polarisation de diffusion, provoquée par un appauvrissement des corps déterminant le potentiel à la surface.

3° Polarisation de réaction.

Il se peut que la vitesse de diffusion des corps créés ou consommés à l'électrode, lors du passage du courant, soit très grande, mais que les activités prennent quand même, à la surface de l'électrode, des valeurs différentes des activités à l'équilibre, par suite d'une réaction chimique associée. Dans ce cas, on observe des courants limites anodique et cathodique, mais ces derniers ne dépendent pas de la diffusion. Si le courant limite est virtuellement indépendant de l'agitation, ceci indique la présence d'une réaction chimique lente, précédant le transfert, et dont l'un des produits est nécessaire à ce dernier. Il se peut même que le courant limite décroisse quand on augmente l'agitation. C'est qu'un des produits de la réaction électrochimique entre dans une réaction chimique ultérieure. Dans ces deux cas s'établit une polarisation de réaction. Nous ne donnons pas de développement à ce cas qui n'est pas à envisager dans notre étude.

L'analyse d'une réaction d'électrode conduit à considérer trois sortes de polarisations qui peuvent, séparément ou ensemble, déterminer cette réaction. De très nombreux travaux ont été publiés sur l'étude de ces différentes polarisations dont les références sont incluses dans les revues que nous avons données plus haut.

CHAPITRE II

NOTIONS GÉNÉRALES SUR LES ÉLECTRODES A GOUTTES

Le but de ce travail était l'étude de la réaction électrochimique qui se produit sur une électrode métallique en contact avec une solution d'un de ses sels.

Un travail antérieur [17] dans lequel nous avons étudié une électrode de cadmium pur solide, nous avait paru très décevante : la variation de l'état de surface d'une telle électrode est une cause d'erreurs extrêmement gênantes, pratiquement impossibles à corriger, et qui nuisent à la reproductibilité des mesures. Aussi pensions-nous arriver à un meilleur résultat en employant des électrodes d'amalgame de cadmium. Après un certain nombre d'essais, et la lecture des travaux trouvés dans la littérature, nous avons décidé l'emploi d'une électrode à gouttes d'amalgame.

Les électrodes à gouttes ont permis de nombreux et fructueux travaux. Rappelons que HEYROVSKY [18] a posé, dès 1922, le principe de l'analyse polarographique, et compris l'immense parti que l'on pouvait tirer de l'application de l'électrode à gouttes à l'électrochimie. Il faut remarquer que, non seulement cette électrode a permis une méthode d'analyse que tout le monde connaît, mais encore elle apporte souvent, et c'est dans ce but que nous l'avons étudiée, une solution à des problèmes électrochimiques difficiles à résoudre avec d'autres électrodes. L'électrode à gouttes ne travaille pas en régime stationnaire, mais il est possible de mesurer le courant moyen pendant un intervalle de temps récurrent, la vie d'une goutte, ou de mesurer le courant à un instant défini de la durée d'une goutte. Le renouvellement continu de la surface de la goutte permet d'obtenir des courbes parfaitement reproductibles. A chaque goutte il y a retour à l'état initial.

L'équation fondamentale de la polarographie est l'équation d'ILKOVIC [18] qui donne à chaque instant t de la vie d'une goutte, la valeur du courant :

$$(11) \quad i_t \mu A = 706 n D^{1/2} C m^{2/3} t^{1/6}$$

ou le courant moyen pendant la vie d'une goutte :

$$(12) \quad \bar{i}_d \mu A = 607 n D^{1/2} C m^{2/3} t^{1/6}$$

Dans ces équations :

i_t et i_d sont les valeurs instantanée et moyenne du courant,

n est le nombre d'électrons échangés dans la réaction d'électrode,

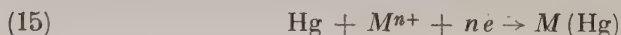
D ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) est le coefficient de diffusion des ions dans la solution,

m ($\text{mg} \cdot \text{s}^{-1}$) est le poids de mercure s'écoulant, par seconde, du capillaire.

De nombreux auteurs [20], [21], [22], se sont attachés à vérifier l'équation (11) d'ILKOVIC, dans diverses conditions expérimentales. Pendant les premiers instants de la vie de chaque goutte, l'équation (11) n'est pas vérifiée. Il en est de même pour les gouttes de courte durée.

L'équation d'ILKOVIC et les équations analogues d'autres auteurs expriment l'évolution du courant en fonction du temps sur une électrode à gouttes. Pour établir la relation entre le courant et le potentiel de l'électrode à gouttes de mercure, nous pouvons reprendre le raisonnement de KOKTHOFF [23].

Considérons la réduction d'ions métalliques solubles dans le mercure, c'est-à-dire une réaction du type :



où M (Hg) représente l'amalgame formé par le dépôt du métal M sur le mercure, métal dont les ions M^{n+} sont présents dans la solution. Le potentiel est exprimé au moyen de l'équation de Nernst par :

$$(16) \quad E_g = E_a^0 - \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln \frac{C_a^0 f_a}{a_{Hg} C_s^0 f_s}$$

dans laquelle : E_g est le potentiel de la goutte,

a_{Hg} est l'activité du mercure dans l'amalgame,

C_a^0 est la concentration de l'amalgame à la surface de l'électrode,

C_s^0 est la concentration des ions de la solution à la surface de l'électrode,

f_a et f_s , les coefficients d'activité correspondants,

E_a^0 est le potentiel standard de l'amalgame, c'est-à-dire la f.é.m. de la cellule : électrode de référence $|M^{n+}| M$ (Hg) quand $\frac{C_a^0 f_a}{a_{Hg} C_s^0 f_s} = 1$.

Pour des amalgames très dilués, a_{Hg} est sensiblement le même que l'activité du mercure pur et peut être regardée comme constante. L'équation (16) peut alors s'écrire :

$$(17) \quad E_g = e - \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln \frac{C_a^0 f_a}{C_s^0 f_s}$$

dans laquelle :

$$(18) \quad e = E_a^0 + \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln a_{Hg}.$$

Si on a pris soin d'ajouter un électrolyte support à la solution, pour éliminer le courant de migration des ions, ceux-ci atteignent la surface de l'électrode sous l'action de la diffusion, et la réaction sera contrôlée par la vitesse de diffusion. J. HEYROVSKY et D. ILKOVIC [24] ont calculé la relation (19) entre le courant et le potentiel de cette électrode à 25°C :

$$(19) \quad E_g = E_{1/2} - \frac{0,059}{n} \log \frac{i}{i_d - i}$$

qui est l'équation fondamentale de la vague polarographique réversible.

Dans cette équation E_g et i sont le potentiel, par rapport à une électrode de référence, et le courant correspondant, en chaque point de la vague polarographique réversible, $E_{1/2}$ est le potentiel de demi-onde défini par la valeur de E_g pour $i = i_d/2$, i_d est le courant limite.

Nous verrons plus loin comment se transforme l'équation (19) lorsqu'on se sert d'amalgame et non de mercure pur.

Il faut remarquer qu'une électrode à gouttes de mercure pur permet d'étudier le processus cathodique de dépôt d'ions métalliques sur cette électrode, mais non le processus inverse anodique correspondant. De plus, sur cette électrode, la polarisation de diffusion existe pratiquement seule. Ce n'est pas gênant, au contraire, pour un but analytique. Mais si on veut faire une étude cinétique complète, dans des conditions permettant de mettre en évidence le transfert, il est indispensable d'employer une électrode, non pas de mercure pur, mais d'amalgame de concentration déterminée.

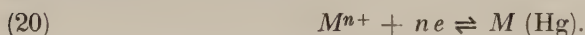
DEUXIÈME PARTIE

APPLICATION AUX ÉLECTRODES A GOUTTES D'AMALGAME DE LA THÉORIE GÉNÉRALE DES RÉACTIONS D'ÉLECTRODE ET MÉTHODES D'ÉTUDE DES RÉACTIONS D'ÉLECTRODE

CHAPITRE I

APPLICATION, AUX ÉLECTRODES A GOUTTES D'AMALGAME, DE LA THÉORIE GÉNÉRALE DES RÉACTIONS D'ÉLECTRODE

Considérons une électrode à gouttes d'amalgame M (Hg), en présence d'une solution d'un sel du même métal. L'équilibre qui s'établit à la surface de l'électrode est le suivant :



Nous allons examiner cette réaction d'électrode à l'aide de la théorie exposée aux pages précédentes. Nous posons les conditions suivantes :

1. Cette réaction d'électrode ne comporte pas de réactions chimiques associées et seuls les processus de transfert et de diffusion sont à envisager.

2. La solution comprend un excès d'électrolyte support qui permet d'inclure dans les constantes le potentiel électrocinétique et les coefficients d'activité. Nous écrirons les équations avec les concentrations.

3. Les énergies d'activation et les coefficients de transfert sont indépendants du potentiel.

Suivant les vitesses relatives des processus de transfert et de diffusion, trois cas sont à envisager :

a) Le transfert est suffisamment lent, pour que la diffusion soit négligeable et que le potentiel de l'électrode soit déterminé uniquement par la polarisation de transfert.

b) Il y a à la fois polarisation de transfert et polarisation de diffusion.

c) La polarisation de transfert est négligeable devant la polarisation de diffusion.

a) Polarisation de transfert seule.

L'équation générale (4) en incorporant les énergies d'activation dans les constantes s'écrit :

$$(21) \quad i = k_i (M) e^{\frac{\alpha n V}{b'}} - k_{ii} (M^{n+}) e^{-(1-\alpha) \frac{n}{b'} V}$$

avec

$$(22) \quad b' = \frac{RT}{\mathcal{F}}$$

k_I et k_{II} sont les constantes de vitesse pour les deux processus direct et inverse.

Nous écrivons l'équation à l'anode en employant α pour le coefficient de transfert, sens ionisation, comme on le voit dans la littérature allemande. D'autres auteurs, en particulier DELAHAY et STROMBERG [25] emploient le coefficient α pour le processus cathodique.

Le courant de transfert à l'équilibre devient :

$$(23) \quad I_0 = k_I (M)_0 e^{\frac{\alpha n}{b'} V_0} = k_{II} (M^{n+})_0 e^{-(1-\alpha) \frac{n}{b'} V_0}$$

Le potentiel V_0 à l'équilibre sera donné par la loi de Nernst :

$$(24) \quad V_0 = E_0 - \frac{b'}{n} \ln \frac{(M)_0}{(M^{n+})_0}$$

où E_0 est le potentiel normal du système étudié.

L'association des deux équations (23) et (24) nous conduit à l'expression suivante pour le courant de transfert I_0 :

$$(25) \quad I_0 = K (M)_0^{(1-\alpha)} \cdot (M^{n+})_0^\alpha$$

avec

$$(26) \quad K = k_I e^{\frac{\alpha n \mathcal{F}}{RT} E_0}$$

que GERISCHER [26] applique aux électrodes d'amalgame. K correspond alors au courant de transfert dans le cas où $(M)_0 = (M^{n+})_0 = 1$.

DELAHAY et BERZINS [27], pour la même application, préfèrent expliciter la constante K et employer :

$$(27) \quad I_0 = n \mathcal{F} k_s (M)_0^{(1-\alpha)} \cdot (M^{n+})_0^\alpha$$

où k_s est la constante de vitesse.

Pour DELAHAY, les paramètres α et k_s sont vraiment caractéristiques du transfert, mieux que I_0 qui dépend des concentrations.

STROMBERG [25] et [28] appelle « courant d'échange normal » le coefficient K de l'équation (26), c'est-à-dire le courant de transfert quand les concentrations sont molaires.

On peut déterminer I_0 de différentes façons :

Pour les surtensions élevées $\eta > \frac{4 RT}{n \mathcal{F}}$ GERISCHER [29] néglige un des processus élémentaires de l'équilibre global ; on obtient alors une relation entre i et η analogue à la loi de Tafel :

$$(27') \quad \ln i = \ln I_0 + \frac{\alpha n \mathcal{F}}{RT} \eta \quad \text{pour} \quad \eta > \frac{4 RT}{n \mathcal{F}}.$$

Pour les très petites surtensions on a une relation linéaire entre i et η :

$$(27'') \quad \frac{di}{d\eta} = I_0 \cdot \frac{n \mathcal{F}}{RT} \quad \text{pour} \quad \eta \ll \frac{RT}{n \mathcal{F}}.$$

Pour calculer les paramètres α et k_s ou K du transfert, comme l'a montré GERISCHER [26], il suffit de déterminer I_0 expérimental pour différentes concentrations $(M)_0$ et $(M^{n+})_0$. On construit les droites $(\log I_0)_{(M)_0 = \text{cte}}$ en

fonction de $\log (M^{n+})_0$, et inversement $(\log I_0)_{(M^{n+})_0 = \text{cte}}$ en fonction de $\log (M)_0$. Les pentes de ces deux droites sont α et $(1 - \alpha)$.

$$(28) \quad \left[\frac{\partial \ln I_0}{\partial \ln (M^{n+})_0} \right]_{(M)_0 = \text{cte}} = \alpha$$

$$(28') \quad \left[\frac{\partial \ln I_0}{\partial \ln (M)_0} \right]_{(M^{n+})_0 = \text{cte}} = 1 - \alpha$$

On peut également porter les mêmes valeurs de I_0 en fonction de V_0 . Les pentes des droites obtenues seront :

$$(29) \quad \left[\frac{\partial \ln I_0}{\partial V_0} \right]_{(M)_0 = \text{cte}} = \alpha \frac{n\mathcal{F}}{RT}$$

$$(29') \quad \left[\frac{\partial \ln I_0}{\partial V_0} \right]_{(M^{n+})_0 = \text{cte}} = -(1 - \alpha) \frac{n\mathcal{F}}{RT}$$

b) La polarisation de diffusion s'ajoute à la polarisation de transfert.

Les valeurs absolues des courants limites de diffusion anodique et cathodique sont données pour une électrode à gouttes par :

$$(30) \quad I_A = k_1 (M)_0$$

$$(31) \quad I_K = k_2 (M^{n+})_0$$

où k_1 et k_2 sont les coefficients de proportionnalité de l'équation d'ILKOVIC.

Les équations (22) et (23) permettent d'écrire, en posant : $\eta = V - V_0$

$$(32) \quad \frac{i}{I_0} = \frac{(M)}{(M)_0} e^{\frac{\alpha n}{b'} \eta} - \frac{(M^{n+})}{(M^{n+})_0} e^{-(1-\alpha) \frac{n}{b'} \eta}$$

S'il existe une polarisation de diffusion, $(M) \neq (M)_0$ et $(M^{n+}) \neq (M^{n+})_0$, la loi de Fick permet d'écrire :

$$(33) \quad \frac{(M)}{(M)_0} = \frac{I_A - i}{I_A}$$

$$(34) \quad \frac{(M^{n+})}{(M^{n+})_0} = \frac{I_K - i}{I_K}$$

Et l'équation (32) devient :

$$(35) \quad \frac{i}{I_0} = \frac{I_A - i}{I_A} e^{\frac{\alpha n}{b'} \eta} - \frac{I_K - i}{I_K} e^{-(1-\alpha) \frac{n}{b'} \eta}$$

α est le coefficient anodique, η et i sont positifs à l'anode, négatifs à la cathode.

STROMBERG et BRAININA [30] attirent l'attention sur le fait que dans toutes ces équations i représente le courant vrai de la réaction sur l'électrode. Mais, dans le cas traité, une partie de ce courant sert à recharger la surface de la goutte, ainsi la valeur expérimentale du courant est la somme algébrique de deux courants : le courant i de l'équation (35) et le courant

de charge i_c , et il faudra en tenir compte. L'équation (32) représente donc la relation entre le potentiel et le courant d'une électrode à gouttes d'amalgame quand interviennent à la fois la diffusion et le transfert.

Au-delà de 0,1 à 0,2 volt de surtension, la courbe $\log \frac{i}{1 - \frac{i}{i_\infty}}$ en fonction

de η présente une portion rectiligne de pente α à l'anode et $(1 - \alpha)$ à la cathode : DELAHAY [7] indique qu'on peut, dans ce domaine de surtension, négliger la réaction inverse. Si ce n'est pas possible, et surtout pour des $\eta < 0,1$ volt, on peut appliquer la correction de courant inverse de E. LEWARTOWICZ [31].

c) **La polarisation de transfert est négligeable devant la polarisation de diffusion.**

On ne peut pas modifier l'agitation sur une électrode à gouttes et il est impossible de minimiser l'action de la diffusion. Si I_0 est très grand, la polarisation de diffusion devient prépondérante et les courbes $\log I/V$ ne donneront plus de renseignements sur le transfert. STROMBERG [25] propose, pour examiner ce cas, d'envisager $I_0 \rightarrow \infty$ dans l'équation (35)

Alors $i/I_0 \rightarrow 0$, et on a :

$$(36) \quad \frac{I_A - i}{I_A} e^{\frac{\alpha}{b'} n \eta} = \frac{I_K + i}{I_K} e^{-(1-\alpha) \frac{n}{b'} \eta}$$

Ce qui se simplifie :

$$(37) \quad e^{-\frac{n}{b'} \eta} = \frac{I_A - i}{I_K + i} \times \frac{I_K}{I_A}$$

En prenant les logarithmes :

$$(38) \quad \eta = -\frac{b'}{n} \ln \left(\frac{I_A - i}{I_K + i} \times \frac{I_K}{I_A} \right) = V - V_0$$

En introduisant l'équation (24) :

$$(39) \quad V = E_0 - \frac{b'}{n} \ln \frac{I_A - i}{I_K + i} - \frac{b'}{n} \ln \frac{k_2}{k_1}$$

STROMBERG introduit la notion de potentiel réversible de demi-onde :

$$(40) \quad \varphi_{1/2 \text{ rev}} = V_0 - \frac{b'}{n} \ln \frac{I_A}{I_K}$$

Et l'équation (38) devient :

$$(41) \quad V = \varphi_{1/2 \text{ rev}} - \frac{b'}{n} \ln \frac{I_A - i}{I_K - i}$$

(i et η sont positifs à l'anode).

Si la diffusion est telle que le transfert devient négligeable, le processus à l'électrode est réversible et l'équation (39) montre qu'on peut calculer le potentiel de l'électrode à gouttes en tenant compte de la seule polarisation de diffusion.

On peut voir, en effet, qu'on obtient la même équation (39) en raisonnant uniquement sur la polarisation de diffusion. Le potentiel de l'électrode à gouttes d'amalgame est donné quel que soit le courant i qui la traverse par :

$$(41') \quad V = E_0 - \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln \frac{(M)}{(M^{n+})}$$

où, suivant nos conventions précédentes, E_0 est le potentiel normal de l'amalgame, (M) et (M^{n+}) sont les concentrations des atomes et des ions à la surface de la goutte.

Cherchons à calculer (M) et (M^{n+}) en fonction des concentrations correspondantes au sein de la solution et de l'amalgame, $(M)_0$ et $(M^{n+})_0$.

Soit i le courant appliqué à l'électrode, positif à l'anode, soient I_A et I_K les courants limite de diffusion anodique et cathodique. On a, comme précédemment (équ. 30 et 31) :

$$(30) \quad I_A = k_1 (M)_0 \qquad (31) \quad I_K = k_2 (M^{n+})_0$$

le courant de diffusion à la surface de la goutte polarisée anodiquement est :

$$(42) \quad i = k_1 [(M)_0 - (M)] = I_A - k_1 (M).$$

La concentration des ions à la surface de la goutte se trouve enrichie par l'ionisation et on a :

$$(43) \quad (M^{n+}) = (M^{n+})_0 + \frac{i}{k_2}$$

Les deux équations (42) et (43) donnent les concentrations en atomes et en ions à la surface de la goutte :

$$(44) \quad (M) = \frac{I_A - i}{k_1}$$

$$(45) \quad (M^{n+}) = \frac{I_K + i}{k_2}$$

Le potentiel V de l'électrode peut alors s'écrire :

$$(46) \quad V = E_0 - \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln \frac{I_A - i}{I_K + i} - \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln \frac{k_2}{k_1}$$

Nous retrouvons là une équation identique à l'équation (39).

CHAPITRE II

EXPOSÉ BIBLIOGRAPHIQUE DES MÉTHODES UTILISÉES POUR L'ÉTUDE D'ÉLECTRODES A GOUTTES D'AMALGAME

Dans ce chapitre seront exposés les travaux dont nous avons eu connaissance, sur les électrodes d'amalgame. De plus, en B, nous décrivons la mesure des courants d'échange à l'équilibre, par la détermination expérimentale

des pentes initiales des courbes tension-courant. Cette méthode n'a pas été utilisée, à notre connaissance, dans le cas des amalgames, mais nous l'avons exploitée dans notre travail.

A. — Méthodes en courant continu.

Certains auteurs se sont attachés à étudier la forme des courbes courant-temps [33], [48], pendant la vie d'une goutte d'amalgame et ont trouvé des équations légèrement différentes de celles obtenues pour les courbes i/t pour les gouttes de mercure pur.

Un grand nombre de travaux se rapportent à l'étude des courants limites de diffusion sur électrodes à gouttes d'amalgame. KOSSLER [49], FILIPOVIC [41], TURNER et WINCKLER [50] observent des courants limites de diffusion anodiques proportionnels aux concentrations des amalgames, mais ces courants sont accrus par la turbulence de l'amalgame dans la goutte quand la période de la goutte diminue. STACKELBERG et TOOME [33] et VLCEK [51] ont vérifié la proportionnalité des courants limites de diffusion aux concentrations dans le cas d'amalgames de Pb, Cd, In et Na.

Les travaux, en courant continu, sur la cinétique de telles électrodes, sont nombreux, mais donnent peu de renseignements. Le principe de la méthode classique de polarisation en courant continu sur de telles électrodes est le suivant. On a vu au chapitre précédent quelles relations unissent le potentiel et le courant sur une électrode à gouttes d'amalgame. L'examen

de la courbe $\log \frac{I_A - i}{I_K + i}$ en fonction de V , pour des surtensions positives, ou

de la courbe $\log \frac{I_K - i}{I_A + i}/V$, pour des surtensions négatives, nous donnera

une première indication. Si la pente de ces droites est égale à $2,3 RT/n\mathcal{F}$, la polarisation de transfert est négligeable et la polarisation de diffusion existe pratiquement seule. La vitesse des processus direct et inverse est beaucoup plus grande que la vitesse du transport des espèces actives à l'électrode sous l'influence de la diffusion. La vague résultante est dite réversible. DELAHAY [32], par une étude théorique, a fixé, pour ce cas, une limite à la constante de vitesse k_s de l'équation (27) :

$$k_s > 2 \cdot 10^{-2} \text{ cm.s}^{-1}.$$

Dans ce cas, les potentiels de demi-onde anodique et cathodique, c'est-à-dire les potentiels de l'électrode à gouttes, correspondant aux deux courants $i_{an} = I_A/2$ et $i_{cat} = I_K/2$ sont donnés par :

$$(49) \quad E_{1/2 an} = \text{cte} + \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln \left(1 + 2 \frac{I_K}{I_A} \right)$$

$$(50) \quad E_{1/2 cat} = \text{cte} + \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln \left(1 + 2 \frac{I_A}{I_K} \right)$$

Si on est dans le cas où seules les polarisations de transfert et de diffusion peuvent exister, et que la pente des courbes $\log \frac{I_A - i}{I_K + i}/V$ ou $\log \frac{I_K - i}{I_A + i}/V$ soit supérieure à $2,3 RT/n\mathcal{F}$, c'est que la polarisation de

transfert n'est plus négligeable. A partir des courbes $\log i/V$, on peut obtenir les paramètres du transfert α et I_0 donc k_s , à condition de faire les corrections de diffusion et de courant inverse convenables.

FURMAN et COOPER [46] et [47] ont observé des pentes des courbes $\log i/V$ supérieures à $2,3 RT/n\mathcal{F}$ pour des électrodes d'amalgame simples et composés de Cd, Pb, Cu, Tl, Zn. Mais ces auteurs n'ont pas évalué les paramètres du transfert.

Pour la plupart des amalgames, le transfert est relativement rapide, et pour le ralentir et le mesurer plus aisément, un artifice a été souvent utilisé : l'addition de substances tensio-actives à la solution. Diverses substances : camphre [30] et [37], gélatine [34], amine aliphatique ou alcool amylique [35], sulfate de tétrabutylamine [36], sur des amalgames de Pb, Zn, Cd, Tl et Bi, ont pour effet commun de diminuer la réversibilité de la réaction.

Ce procédé est moins intéressant qu'on pourrait le croire. En fait, STROMBERG et ZAGAINOVA [38] calculent ainsi des coefficients de transfert qui ne sont plus caractéristiques de l'amalgame étudié, mais qui varient avec la concentration et la nature du corps tensio-actif ajouté. DELAHAY et TRACHTENBERG [39] et [40] montrent que cette diminution n'est qu'apparente. En fait, les molécules adsorbées à la surface de l'électrode la recouvrent partiellement et la densité de courant apparente est modifiée, ce qui conduit à des paramètres erronés pour le transfert si on ne tient pas compte de cette adsorption. FILIPOVIC [41] note, en accord avec l'hypothèse de l'adsorption, que les I_A ne sont pas modifiés par la présence de corps tensio-actifs. STROMBERG et ZAGAINOVA [38], cherchant une explication à ces paramètres variables, en viennent aussi à l'hypothèse de l'adsorption, et font entrer le potentiel d'adsorption dans l'équation I/V .

Il paraît plus correct, si on a un processus de transfert rapide et si l'on désire le mesurer plus aisément, de travailler à basse température. Le paramètre k_s contient le facteur T et diminue donc si la température décroît, mais reste caractéristique du système étudié pour une température T .

La courbe $\log I/V$ peut aussi être déformée par la présence de complexes dans la solution. STROMBERG [42], explique ces déformations. LYDERSEN [43] retrouve expérimentalement ce résultat avec des solutions de cyanure de cadmium, et STROMBERG et IVANTSOVA [44] les étudient pour l'amalgame de Zn en présence de solutions ammoniacales. SANCHEZ, ALBALADEJO et AREVALO [45] obtiennent des vagues réversibles pour les amalgames de Zn et de Cd en solutions acides, mais irréversibles en solutions alcalines.

STROMBERG [25] et [28] envisage la cinétique d'électrodes à gouttes d'amalgame d'un point de vue très proche du nôtre. Il propose différents modes de calcul des paramètres du transfert à partir des courbes expérimentales $\log i/V$. Dans le cas où I_0 est très petit, transfert très lent, les deux potentiels $E_{1/2}$, de demi-onde anodique et cathodique, sont déplacés respectivement vers les potentiels positifs et négatifs, par rapport au potentiel de demi-onde réversible. Le décalage de ces potentiels est d'autant plus grand que I_0 est plus petit, et le décalage de chacun est inversement proportionnel aux coefficients de transfert correspondants.

STROMBERG indique qu'on peut encore calculer α , dans le cas où I_0 n'est plus très petit, en procédant par approximations successives, à partir de la formule (35). On calcule I_0 en posant des valeurs arbitraires pour

α et $(1 - \alpha)$, pour deux courants anodique et cathodique, tels que $i_a = KI_A$ et $i_c = KI_K$, K étant une fraction de l'unité, la même dans les deux cas. Quand les deux calculs conduisent à la même valeur de I_0 c'est que α est convenablement choisi. Nous n'avons pas trouvé dans les publications de STROMBERG l'utilisation de ce calcul. Il exploite au contraire, et seulement en présence de corps tensio-actifs, les notions de potentiels de demi-onde anodique et cathodique.

Dans notre laboratoire, certaines études sur des amalgames ont déjà été poursuivies. Le travail de M. BONNEMAY et A. HAMELIN [52] sur l'amalgame de cuivre, donne les valeurs des énergies d'activation et des coefficients de transfert correspondants. IFFENECKER [53] et BALKANSKY [54] ont mesuré les coefficients de transfert et les énergies d'activation pour le système Cu^{++}/Cu (Hg). BALKANSKY [55] reprend plus tard l'étude des surtensions dues à la décharge d'ions Zn^{++} soit sur du mercure pur, soit sur amalgame de Zn. Comme pour le système Cu^{++}/Cu (Hg), les surtensions sont plus grandes sur le mercure pur que sur l'amalgame.

Tous les travaux, que nous venons d'exposer, ont été réalisés en mesurant les valeurs moyennes du courant pendant la vie d'une goutte (exception faite, bien entendu, pour les études des courbes courant-temps).

Nous verrons plus loin comment nos travaux ont été effectués en utilisant les valeurs instantanées du courant.

B. — Mesure du courant d'échange, à l'équilibre, par la détermination expérimentale de la pente initiale des courbes tension-courant.

Le relevé de la courbe densité de courant-potentiel est assez aisé. Mais sachant que le transfert $\text{Cd}^{++}/\text{amalgame de Cd}$ pouvait être assez rapide, et de plus ne pouvant minimiser la polarisation de diffusion par l'agitation, nous pensions avoir certaines difficultés à isoler la polarisation de transfert par des corrections de diffusion et de courant inverse. En effet, après avoir tracé un certain nombre de ces courbes, ce que nous exposerons plus loin, nous avons vu que la diffusion était prépondérante dans bien des cas et que le relevé des courbes $\log i/V$ ne nous donnerait que difficilement des renseignements sur le transfert. Nous avons songé à utiliser la mesure des courants d'échange à l'équilibre que VETTER [8] et GERISCHER [56] ont exploité avec succès dans des cas où la diffusion était importante. De tels courants sont atteints expérimentalement, soit par la mesure des pentes initiales des courbes tension-courant, soit par la mesure des échanges radio-actifs entre solutions et électrodes à l'équilibre.

VETTER dérive l'équation générale (6) et obtient lorsque i tend vers zéro :

$$(54) \quad \left(\frac{di}{d\eta} \right)_{i=0} = \frac{RT}{n\mathcal{F}} \left[\frac{1}{I_0} + \frac{1}{[\text{Red}]} \left(\frac{\partial [\text{Red}]}{\partial i} \right)_{i=0} - \frac{1}{[\text{Ox}]} \left[\frac{\partial [\text{Ox}]}{\partial i} \right]_{i=0} \right]$$

VETTER [8] s'est servi de cette équation très générale pour de nombreuses études. Il explicite les polarisations de diffusion et de réaction dans l'équation (54), et en tire une méthode pour analyser les processus très complexes qui peuvent se produire simultanément sur une électrode d'oxydo-réduction. Par exemple, dans le cas du système $\text{HNO}_3/\text{HNO}_2$ cette méthode lui permet d'aboutir là où les courbes expérimentales, tension-densité de

courant, n'avaient pas permis un résultat. Le processus partiel déterminant le potentiel de l'électrode à l'équilibre est $\text{NO}_2 + e^- \rightleftharpoons \text{NO}$, alors qu'aux fortes densités de courant le processus déterminant la vitesse devient :



LEWARTOWICZ [57] et GERISCHER [56] ont fait ce même calcul dans le cas où les substances actives sont amenées à la surface de l'électrode ou en proviennent sous l'influence de la diffusion sans qu'il y ait de polarisation de réaction, ce qui est le cas pour notre étude.

Reprenons l'équation (35), page 14, qui peut s'écrire :

$$(57) \quad i = I_0 \left[\left(1 - \frac{i}{I_A} \right) e^{\frac{\alpha n \mathcal{F}}{RT} \eta} - \left(1 + \frac{i}{I_K} \right) e^{-\frac{(1-\alpha)n \mathcal{F}}{RT} \eta} \right]$$

et voyons les conditions proches de l'équilibre. Pour cela, dérivons l'équation (57) par rapport à η :

$$(58) \quad \frac{di}{d\eta} = \frac{n \mathcal{F}}{RT} \cdot \frac{\frac{1}{I_0} \left[\alpha e^{\frac{\alpha n \mathcal{F}}{RT} \eta} + (1-\alpha) e^{-\frac{(1-\alpha)n \mathcal{F}}{RT} \eta} \right] + \left[\frac{1}{I_A} + \frac{1}{I_K} \right] e^{(2\alpha-1) \frac{n \mathcal{F}}{RT} \eta}}{\left[\frac{1}{I_0} + \frac{1}{I_A} e^{\frac{\alpha n \mathcal{F}}{RT} \eta} + \frac{1}{I_K} e^{-\frac{(1-\alpha)n \mathcal{F}}{RT} \eta} \right]^2}$$

A l'équilibre, $\eta = 0$. On peut simplifier :

$$(59) \quad \left(\frac{di}{d\eta} \right)_{\epsilon q} = \frac{n \mathcal{F}}{RT} \cdot \frac{1}{\frac{1}{I_0} + \frac{1}{I_A} + \frac{1}{I_K}}$$

$\left(\frac{di}{d\eta} \right)_{\epsilon q}$ représente la pente initiale de la courbe V/I .

STROMBERG [25] développe en série les exponentielles de l'équation (57) pour des surtensions inférieures à 6 mV, et gardant les seuls premiers termes, arrive au même résultat.

L'équation (59) peut s'écrire :

$$(60) \quad \left(\frac{d\eta}{di} \right)_{\epsilon q} = \frac{RT}{n \mathcal{F}} \cdot \frac{1}{I_0} + \frac{RT}{n \mathcal{F}} \left(\frac{1}{I_A} + \frac{1}{I_K} \right)$$

VETTER [58] remarque que les trois facteurs ainsi délimités ont les dimensions d'une résistance. Il définit ainsi :

$$(61) \quad \text{la résistance de polarisation } R_p = \left(\frac{d\eta}{di} \right)_{\epsilon q}$$

$$(62) \quad \text{la résistance de transfert } R_D = \frac{RT}{n \mathcal{F}} \cdot \frac{1}{I_0}$$

$$(63) \quad \text{la résistance de diffusion } R_d = \frac{RT}{n \mathcal{F}} \left(\frac{1}{I_A} + \frac{1}{I_K} \right)$$

On atteint expérimentalement les valeurs de R_p et R_d . Il suffit de les soustraire l'une de l'autre pour obtenir la résistance de transfert R_D , à partir de laquelle on calcule I_0 .

Remarquons que si le transfert est lent et la diffusion infiniment rapide, R_d tend vers zéro et l'équation (60) se simplifie :

$$(64) \quad \left(\frac{d\eta}{di} \right)_{\epsilon q} = \frac{RT}{n\mathcal{F}} \cdot \frac{1}{I_0}$$

Le courant de transfert I_0 sera donné directement par la pente initiale de la courbe V/I .

GLASSTONE [59] développe en série les exponentielles de l'équation du transfert seul (sans diffusion ni réaction chimique associée) et obtient la même équation (64).

L'équation (60) peut s'écrire :

$$(65) \quad \frac{1}{I_{\epsilon q}} = \frac{1}{I_0} + \frac{1}{I_A} + \frac{1}{I_K}$$

où $I_{\epsilon q}$ est le courant d'échange à l'équilibre.

C. — Mesure des courants d'échange, à l'équilibre, à l'aide des traceurs radioactifs.

Il existe une autre méthode de mesure des courants d'échange à l'équilibre. C'est l'emploi de traceurs radioactifs. Le principe de cette méthode est le suivant : on marque soit l'électrode, soit la solution, par une petite quantité d'atomes ou d'ions de l'isotope radioactif du métal étudié et on mesure l'activité échangée pendant l'expérience. C'est une méthode connue depuis de nombreuses années. Différents travaux ont été publiés concernant la mesure des courants d'échange entre une électrode métallique en équilibre avec une solution d'un de ses sels. En 1948, QUINTIN, SUE et BIZOUARD [60] ont signalé la difficulté majeure de ces mesures : l'irreproductibilité de la surface. Nous pensions qu'avec une électrode à gouttes d'amalgame cette difficulté serait évitée. Nous avons eu connaissance de quelques essais fructueux sur des électrodes à gouttes ou stationnaires d'amalgame. En 1948, KAYAS [61] travaille sur des électrodes d'amalgame de Cu^* stationnaires et constate que l'activité passée dans la solution est proportionnelle au temps de contact. En 1950, MILLER et PLESKOV [62] étudient des électrodes stationnaires d'amalgames de Bi^* , Zn^* et Pb^* . L'agitation nécessaire pour diminuer l'influence de la diffusion est limitée par l'obligation de ne pas modifier la surface de contact entre les deux phases. Les valeurs de courants d'échange mesurées sont, pour Zn et Bi, proportionnelles aux concentrations.

La même année, FRONAEUS [63] étudie l'échange entre l'amalgame de Cd (gouttelettes tombant au travers de la solution) et le perchlorate de Cd^* . Dans ce travail, l'échange est contrôlé par la diffusion des ions Cd^{++} à travers la couche de diffusion de Nernst, et les courants d'échange mesurés sont proportionnels aux concentrations des solutions et indépendants des concentrations des amalgames.

Le même auteur FRONAEUS [64] emploie la même technique expérimentale (gouttelettes d'amalgame de Cd) dans des solutions de perchlorate de Cd^* mais en présence de certains complexes (iodures, bromures ou ammoniacates) de concentrations connues. La vitesse de l'échange n'est pas

sensiblement modifiée, car celui-ci est encore contrôlé par la diffusion, et les constantes de vitesse sont trouvées proportionnelles aux coefficients de diffusion correspondant aux différents complexes. Au contraire, dans les échanges entre amalgames de Cd et cyanure de Cd* [65] et [66], la vitesse de la réaction est contrôlée par la décharge de Cd (CN)₂.

BUDOV et LOSSEV [67] ont réussi, dernièrement, dans une étude de l'amalgame de Zn* en présence de SO₄Zn, à trouver des conditions expérimentales dans lesquelles la diffusion et le transfert sont tour à tour le facteur contrôlant la vitesse d'échange.

Nous avons vu que la vitesse de la réaction sur une électrode est la somme de deux courants, en sens inverse l'un de l'autre. A l'équilibre, ces deux courants sont égaux et il n'existe pas de moyen de les mesurer séparément. Mais il n'en sera plus de même si on prépare un amalgame en se servant d'un métal *M* contenant une très petite quantité d'atomes de l'isotope radioactif *M** de ce métal. En général, si *q_a* et *q_i* sont les concentrations de l'amalgame, respectivement en *M** radioactif et *M* inactif, on a *q_i* > 10⁶ *q_a*. Les atomes radioactifs vont participer pour une part *q_a*/*q_i* à la réaction à l'électrode et la quantité d'atomes radioactifs qui va passer en solution va être proportionnelle au courant d'ionisation à l'équilibre.

A chaque instant, la réaction électrochimique à l'électrode correspond à un courant d'ionisation des atomes, et à un courant de décharge des ions. Les atomes radioactifs vont donc passer en solution à la même vitesse que les atomes inactifs, et la mesure de l'activité moyenne par seconde acquise par la solution va nous permettre de calculer le courant d'ionisation. Ceci, à condition que le rapport des concentrations *C_a*/*C_i* des ions radioactifs par rapport à celle en ions inactifs dans la solution reste négligeable devant le rapport *q_a*/*q_i* afin qu'on puisse ne pas tenir compte du retour des ions radioactifs sur l'électrode.

Nous avons vu, dans le cas général où transfert et diffusion participent ensemble au contrôle de la réaction d'électrode, que la résistance de polarisation, à l'interface électrode-solution, est constituée par la somme de deux résistances, résistance de transfert et résistance de diffusion. A l'équilibre, chacun des deux processus partiels est freiné par ces deux résistances. La vitesse de chacun de ces deux processus est donnée par l'équation (65) qui peut s'écrire :

$$(66) \quad I_{\epsilon q} = \frac{1}{\frac{1}{I_0} + \frac{1}{I_A} + \frac{1}{I_K}}$$

Si *I_{εq}** (coups par minute) est la vitesse de passage mesurée des atomes radioactifs en solution, *I_{εq}* total sera obtenu à partir de *I_{εq}** si on connaît *q_a*/*q_i*. Pour cela, on mesure l'activité d'un étalon, c'est-à-dire l'activité en C/mn d'un poids connu du métal utilisé dans la préparation de l'amalgame et par la loi de Faraday, on peut calculer le courant d'ionisation total à partir de l'activité moyenne acquise en une seconde par la solution.

Nous avons écrit *I_{εq}*, car la mesure que nous décrivons est celle de la valeur moyenne par seconde du courant d'échange à l'équilibre. Pour une électrode à surface constante *I_{εq}* = *I_{εq}*. Pour une électrode à gouttes, la surface est fonction du temps et nous devons en tenir compte.

D. — Aperçu sur les méthodes en courant alternatif.

Bien que nous n'ayons pas utilisé ces méthodes, il nous paraît nécessaire d'indiquer succinctement les résultats obtenus par l'emploi du courant alternatif pour des électrodes à gouttes d'amalgame de Cd.

VAN CAKENBERGHE [68] utilise le courant alternatif pour étudier la décharge de Cd^{++} sur les gouttes de mercure. Il a établi une méthode dans laquelle la recherche oscillographique du minimum du deuxième harmonique du courant alternatif appliqué à l'électrode à gouttes, permet de calculer les concentrations C_{Ox} et C_{Red} pour le potentiel E_z de ce minimum. Le coefficient de transfert cathodique $(1 - \alpha)$ du système étudié est donné par la relation :

$$(67) \quad 1 - \alpha = \frac{-C_{\text{Red}} \pm (C_{\text{Ox}} C_{\text{Red}})^{1/2}}{C_{\text{Ox}} - C_{\text{Red}}}$$

Il trouve pour le Cd^{++} dans KCl comme électrolyte support $(1 - \alpha)$ égal à 0,5.

BAUER et ELVING [69] ont repris cette méthode et trouvent pour Cd dans SO_4Na_2 $(1 - \alpha) = 0,37$, dans HCl $(1 - \alpha) = 0,40$, dans KCl $(1 - \alpha) = 0,46$.

RANDLES [70] et [71] a été l'un des premiers à utiliser le courant alternatif dans l'étude des réactions électrochimiques, voyant dans cette méthode l'énorme avantage qu'elle présente sur les mesures en courant continu, de pouvoir éliminer la diffusion.

RANDLES et SOMERTON [72] et [73] ont étudié des électrodes à gouttes d'amalgame. Ils appliquent à ces électrodes une tension alternative de fréquence f de quelques millivolts. Le courant qui traverse la cellule de mesure passe dans une cellule capacité-résistance. Un oscilloscope et un voltmètre à lampe permettent la mesure de l'impédance de l'électrode et du déphasage entre courant et potentiel. La constante de vitesse de la réaction électrochimique est donnée par :

$$(68) \quad k = \frac{RT}{n^2 \mathcal{F}^2 AC} \cdot \frac{1}{R_r - 1/\omega C_r} \text{ cm.s}^{-1}$$

où R_r et C_r sont l'impédance équivalente de l'électrode ;

R , T , n , $\mathcal{F}$ sont les symboles habituels ;

$\omega = 2 \pi f$;

A est la surface de l'électrode en cm^2 ;

$C = \sqrt{C_{\text{Ox}} \cdot C_{\text{Red}}}$ est la concentration en mol.cm^{-3} , les deux concentrations étant prises égales.

Les mesures de déphasage et d'impédance sont faites au moment où la goutte a sa surface maximum.

Remarquons que les coefficients de transfert ne sont pas mesurés mais posés égaux à 0,5.

Ces auteurs ont ainsi déterminé, pour l'amalgame de Cd et une solution de $(\text{NO}_3)_2\text{Cd} + \text{NO}_3\text{K}$ 1 M, la valeur de la constante de vitesse $k \neq 0,6 \text{ cm/s}$, ce qui peut s'écrire :

$$(69) \quad I_0 \neq 60 [\text{Cd}]^{0,5} \cdot [\text{Cd}^{++}]^{0,5} \frac{\text{A.cm}^2}{\text{Mol.l}^{-1}}$$

Nous l'écrivons ainsi pour comparer avec les valeurs données par d'autres auteurs.

GERISCHER [74] mesure en courant alternatif à fréquence variable ($V \sim < 5$ mV) l'impédance d'une électrode. Il obtient ainsi les valeurs de la capacité C_p et de la résistance R_p (schéma mesure, fig. 1) équivalentes à

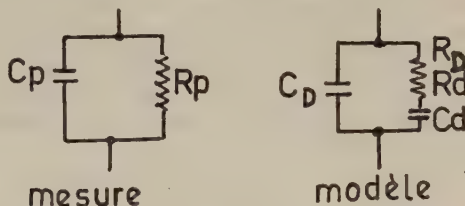


FIG. 1

l'impédance de polarisation de l'électrode. Puis il décompose suivant le schéma modèle, fig. 1, pour obtenir la capacité C_D et la résistance R_D (impédance due au transfert) et l'impédance $R_d = R_d + C_d$, résistance et capacité dues à la diffusion. R_d est proportionnelle à $\frac{1}{\sqrt{\omega}} = \frac{1}{\sqrt{2\pi f}}$.

La courbe R_p en fonction de $\frac{1}{\sqrt{\omega}}$ est une droite; en l'extrapolant à zéro, on obtient R_D .

Comme nous l'avons vu (p. 20), $R_D = \frac{RT}{nF} \cdot \frac{1}{I_0}$ (62). GERISCHER se sert ensuite des formules (29) et (29') en maintenant constante une des concentrations et en faisant varier l'autre pour calculer les coefficients de transfert.

C'est avec cette méthode que pour l'amalgame de Cd et une solution de SO_4Cd (électrolyte support SO_4Na_2) GERISCHER [26] trouve

$$(70) \quad I_0 = 8,4 [\text{Cd}]^{0,17} \cdot [\text{Cd}^{++}]^{0,83} \frac{\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}}{\text{Mol} \cdot \text{l}^{-1}}$$

Cette méthode est une des meilleures pour calculer les valeurs absolues des constantes de vitesse et des coefficients de transfert. GERISCHER [75] et [76] en a tiré de nombreux résultats en travaillant sur des électrodes à gouttes d'amalgame de Cd et de Zn, la méthode donnant de non moins bons résultats quand il s'agit de décharger sur l'électrode à gouttes des complexes existant dans la solution.

BERZINS et DELAHAY [27] envoient une impulsion de courant dans la cellule d'électrolyse, et étudient la variation du potentiel de l'électrode en fonction du temps à l'aide d'un oscilloscope. Ils ont ainsi mesuré pour le système Cd^{++}/Cd (Hg) la constante k_s , en présence de SO_4Na_2 M comme électrolyte support :

$$(71) \quad k_s = 4,47 \cdot 10^{-2} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1} \quad \text{avec } \alpha = 0,79 \text{ et } 0,77.$$

Ce qui, ramené à l'expression de GERISCHER pour I_0 :

$$(72) \quad I_0 = 8,94 [\text{Cd}]^{0,23} \cdot [\text{Cd}^{++}]^{0,77} \frac{\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}}{\text{Mol} \cdot \text{l}^{-1}}$$

GERISCHER et KRAUSE [77] ont encore établi une méthode dite à double impulsion, pour analyser le comportement d'une électrode à gouttes d'amalgame. Le temps de charge de la double couche est sensiblement

raccourci, de sorte que, en très peu de temps, on peut mesurer la variation du potentiel à courant constant.

Les valeurs de I_0 et α obtenues par GERISCHER, et celles obtenues par BERZINS et DELAHAY sont très proches. RANDLES et SOMERTON trouvent une valeur plus élevée. Ces auteurs ont travaillé sur amalgame de Cd, alors que BAUER et ELVING et CAKENBERGUE trouvent une autre série de valeurs plus ou moins concordantes, mais il s'agit pour eux de la décharge d'ions Cd^{++} sur des gouttes de mercure pur.

CHAPITRE III

CALCUL THÉORIQUE POUR L'UTILISATION DES $I_{\text{éq}}$ ET MÉTHODE PROPOSÉE

La variation des courants d'échange à l'équilibre, en fonction des concentrations des corps actifs, va nous permettre d'étudier la cinétique des réactions électrochimiques.

Nous avons vu que le courant d'échange à l'équilibre, qu'il soit calculé à partir de la pente initiale des courbes expérimentales I/V ou à partir de l'activité échangée entre une électrode marquée et une solution inactive, nous permet de voir, par l'intermédiaire de la formule (65), l'importance relative des processus de transfert et de diffusion, si par ailleurs les courants limites de diffusion anodique et cathodique sont connus.

Nous avons eu l'idée de calculer les variations de $\log I_{\text{éq}}$ en fonction du potentiel à l'équilibre V_0 , pour différentes concentrations des amalgames et des solutions et pour différentes valeurs des constantes de vitesse du transfert et des coefficients de diffusion.

Nous avons calculé [78], à l'aide des équations citées, la variation de $\log I_{\text{éq}}$ en fonction de V_0 , dans le cas arbitraire où $K = k_1 = k_2 = 1$, $\alpha = 0,8$, $n = 2$, $T = 25^\circ\text{C}$. Si l'on maintient une des concentrations constantes (M) ou (M^{n+}), on obtient deux séries de courbes. Suivons sur la figure 2 une courbe $\log I_{\text{éq}}(M - \text{cte})$. Lorsque (M^{n+}) croît, de A à B ($M \gg (M^{n+})$), on a : $I_A \gg I_K$.

$\frac{1}{I_A}$ et $\frac{1}{I_0}$ sont négligeables devant $\frac{1}{I_K}$ et on a :

$$\frac{1}{I_{\text{éq}}} \rightarrow \frac{1}{I_K}$$

Dans un certain domaine, de A à B, $I_{\text{éq}}$ est proportionnel à (M^{n+}). Le processus à l'électrode est contrôlé par la diffusion des ions dans la solution et AB est une droite de pente $RT/n\mathcal{F}$. Dans la partie CD de la même courbe, où, au contraire, $I_K \gg I_A$, on a :

$$\frac{1}{I_{\text{éq}}} \rightarrow \frac{1}{I_A}$$

$$\log I_{\text{éq}} \rightarrow \log I_A \quad \text{et} \quad \frac{d \log I_{\text{éq}}}{d V_0} \rightarrow 0$$

La diffusion des atomes dans l'amalgame devient prépondérante.

Au contraire, on s'aperçoit que dans la région BC de la courbe, c'est-à-dire dans le domaine du potentiel normal, les valeurs de I_0 , I_K et I_A sont du même ordre et le contrôle par le transfert peut s'établir.

Sur la figure 2, en suivant une courbe $\log I_{eq}(M^{n+} \text{ cte})$, nous retrouvons symétriquement des résultats analogues, en particulier $I_A \gg I_K$ donne $\log I_{eq} \rightarrow \log I_A$.

Dans le cas où le transfert est extrêmement lent par rapport à la diffusion, $k_1 > 100 K$, $\log I_{eq}$ tend vers $\log I_0$ dans le domaine proche du potentiel normal et on peut assimiler les portions de courbes correspondantes à des

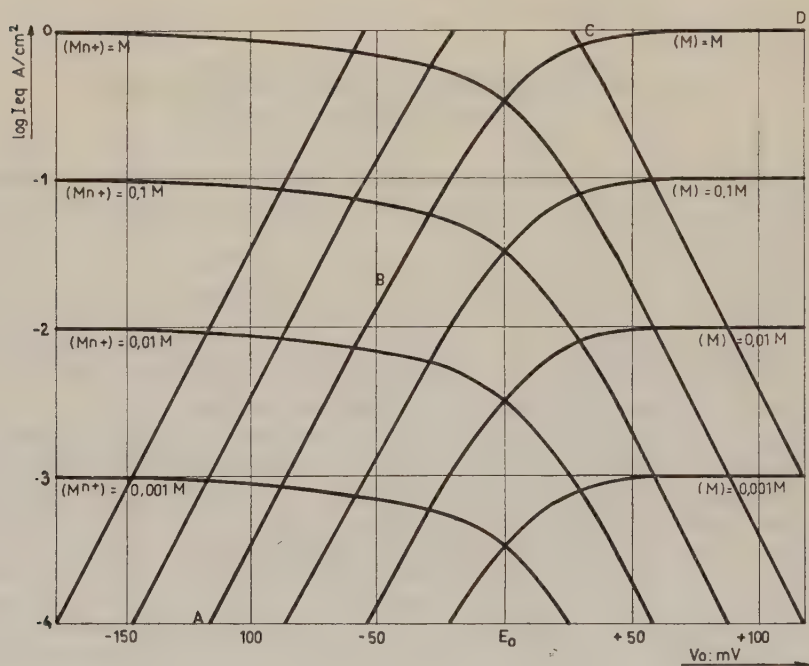


FIG. 2

droites, ayant pour pente respectivement $\alpha n\mathcal{F}/RT$ et $-(1-\alpha)n\mathcal{F}/RT$ comme nous l'avons montré page 14, mais ce n'est qu'une approximation.

Dans le cas où la vitesse de transfert est grande devant les vitesses de diffusion, nous ne nous écartons pas sensiblement du système de courbes de la figure 2, en ce sens que le domaine du potentiel normal reste favorable au calcul du transfert.

Au potentiel normal, la différence de courbure des deux systèmes de courbes représente l'influence respective des coefficients de transfert α et $(1-\alpha)$.

Nous remarquons aussi que les valeurs limites de I_{eq} pour des concentrations extrêmes sont les valeurs des courants limites de diffusion correspondants. Quant, à (M) constant, on fait croître (M^{n+}) , I_{eq} tend vers I_A . De même, en maintenant (M^{n+}) constant, on fait croître (M) , I_{eq} tend vers I_K . Ceci nous a paru très intéressant.

La mesure directe des courants limites de diffusion nécessaire pour calculer I_0 à partir de $I_{\epsilon q}$ nécessite l'emploi d'une polarisation élevée, ce qui très souvent entraîne des erreurs variées : empoisonnement de certaines électrodes [39], [40] et [57], décomposition partielle de certaines solutions, difficultés à manier des densités de courant élevées. Voici donc un moyen (mesure des $I_{\epsilon q}$ en faisant varier l'une puis l'autre des concentrations) pour atteindre, sans s'écarter, ou presque, de l'équilibre, les valeurs des courants limites.

Cette étude théorique nous a permis une vue d'ensemble du problème qui nous était proposé, et a déterminé la méthode à suivre. En faisant varier les concentrations des amalgames et des solutions, nous pouvions prévoir certaines expériences où la diffusion de l'un ou l'autre des corps actifs serait le processus partiel déterminant la vitesse de la réaction électrochimique à l'électrode, tandis que pour d'autres conditions de concentrations, le transfert serait le processus partiel prépondérant. Dans le cas défavorable où la constante de vitesse de transfert du système étudié serait grande, nous pourrions le calculer dans le domaine du potentiel normal. D'autre part, si pour certaines concentrations élevées, nous avions quelques difficultés à nous servir de densités de courant importantes, ou si des phénomènes d'adsorption venaient modifier la surface de la goutte, nous espérons atteindre les courants limites par l'intermédiaire des $I_{\epsilon q}$ extrêmes, réduisant au minimum l'adsorption possible par l'emploi de courants extrêmement faibles.

Les considérations que nous venons d'exposer pour un système amalgame-solution d'un sel du même métal, sont également valables pour un système d'oxydo-réduction où les deux espèces actives Ox et Red sont soumises à des diffusions indépendantes.

Comme l'a fait remarquer DELAHAY [7], l'emploi du courant continu comme la mesure des courants d'échange radioactifs sont limités par le fait que la polarisation de diffusion n'est pas réduite comme c'est le cas dans les mesures en courant alternatif. Mais les conditions de travail à l'équilibre que nous exposons évitent bien des inconvénients des méthodes en courant continu telles qu'empoisonnement des électrodes ou des solutions, comme nous l'avons signalé.

TROISIÈME PARTIE

APPAREILLAGE ET TECHNIQUE EXPÉRIMENTALE

CHAPITRE I

CONDITIONS EXPÉRIMENTALES

Nous décrirons d'abord l'ensemble des conditions expérimentales communes aux deux séries de mesure, puis nous distinguerons les mesures électriques et les mesures de radioactivité.

A. — Les amalgames et les solutions.

Nous avons choisi d'étudier l'amalgame de Cd en présence de solutions acides de Cd : sulfate de cadmium avec SO_4H_2 N comme électrolyte support.

a) *Les amalgames.*

L'emploi d'électrodes à gouttes nous imposait l'utilisation d'amalgames monophasiques. Nous avons fabriqué des amalgames de concentrations variées comprises entre 0,6 Mol/l et 0,01 Mol/l. Deux procédés de fabrication étaient possibles. Soit le dépôt de Cd par électrolyse sur une cathode de mercure, soit la dissolution directe du Cd dans le mercure pur [27], [33]. L'amalgame de Cd est très sensible à l'oxygène qui l'oxyde instantanément. La fabrication par électrolyse, qui impose donc une série de lavages pour débarrasser l'amalgame formé de la solution mère, laisse facilement pénétrer de l'oxygène au contact de l'amalgame. De plus, il faut doser l'amalgame obtenu pour connaître sa composition exacte. Nous avons préféré dissoudre directement un poids connu de Cd pur électrolytique dans un poids connu de mercure pur. Nous avons apporté le plus grand soin à cette préparation pour éliminer toutes impuretés et toutes traces d'oxygène.

Le cadmium solide était dégraissé au trichlore, lavé à l'eau bidistillée, débarrassé par une attaque à NO_3H de la couche d'oxyde toujours présente, rincé abondamment à l'eau bidistillée et séché dans un dessiccateur, puis incorporé au mercure après avoir été pesé et découpé en très petites parcelles.

Le mercure, après une série de lavages mécaniques (appareil à laver le mercure de Doloy) était bidistillé sous vide.

L'incorporation du cadmium solide au mercure pur se faisait directement dans la boule réservoir de l'électrode à gouttes. Pour éviter au maximum les traces d'oxygène, après avoir mis le mercure dans la boule, nous achevions de la remplir avec de l'eau bidistillée, rebouillie, et barbotée avec un fort débit d'azote à travers un poreux pendant cinq heures. Aussitôt le cadmium introduit, nous fermions la boule et agitions pour obtenir la dissolution du cadmium puis l'homogénéisation de l'amalgame. Les tubes de l'électrode à gouttes (électrode Radiometer) préalablement remplis

d'azote, étaient alors remplis en laissant couler l'amalgame, les robinets A et B étant ouverts. Nous maintenions un débit d'azote dans l'eau de la boule pendant la durée des expériences.

Nous étant aperçus que les résultats expérimentaux n'étaient pas les mêmes avec un amalgame fraîchement préparé et un amalgame de plusieurs jours, nous avons préféré nous servir d'amalgames toujours frais. Nous avons, par la suite, vu que FRONAEUS [63] a constaté lui aussi ce « vieillissement » (ageing) de l'amalgame. Pas plus que lui nous n'avons vraiment expliqué ce phénomène. Il pourrait y avoir deux causes agissant dans le même sens : l'oxydation de l'amalgame par l'oxygène résiduel ou son empoisonnement par des molécules organiques adsorbées qui semblent subsister dans l'azote *R* dont nous nous sommes servis pour le barbotage. Nous nous réservons d'étudier ce phénomène ultérieurement, nous étant contentés d'y échapper dans cette étude par l'emploi d'amalgames toujours fraîchement préparés.

b) Les solutions et l'électrolyte support.

Nous avons vu dans les pages précédentes, les avantages apportés par la présence d'un électrolyte support. Nous avons choisi $\text{SO}_4\text{H}_2\text{N}$. Nos solutions étaient préparées à partir de produits R.P. Prolabo, avec de l'eau bidistillée. Toutes les solutions étaient préparées à partir d'une solution commune de SO_4Cd normale, diluée et additionnée de SO_4H_2 suivant la concentration désirée. Nous avons préparé des solutions allant de SO_4Cd 0,1 M.l⁻¹ à SO_4Cd 0,001 M.l⁻¹, avec $\text{SO}_4\text{H}_2\text{N}$ comme électrolyte support.

En cours d'expériences, pour passer d'une solution à une autre, la cellule était rincée avec $\text{SO}_4\text{H}_2\text{N}$ puis deux fois avec la solution étudiée, avant d'être remplie définitivement. Les solutions se succédaient toujours dans le même ordre, des plus diluées aux plus concentrées.

B. — La thermostatisation de l'ensemble expérimental.

Nous avons opéré à une seule température 25°C, ce qui nous a permis d'inclure dans le même thermostat à air, la cellule d'électrolyse, le dispositif d'alimentation en amalgame de l'électrode à gouttes, les solutions, l'électrode de référence et les jonctions liquides entre celle-ci et la cellule. Nous placions pendant plusieurs heures les solutions à étudier dans ce thermostat afin que l'équilibre de température soit facilement atteint à chaque nouveau remplissage de la cellule.

C. — La circulation d'azote.

La désaération de la solution est primordiale. L'oxygène augmente la corrosion et le courant résiduel, et enlève toute précision aux mesures en solutions diluées.

Chaque solution était désoxygénée par un barbotage, à travers un poreux, d'un fort débit d'azote, pendant 35 minutes, avant chaque mesure. Pendant la mesure, le barbotage était supprimé et remplacé par un dégagement d'azote, au ras du couvercle de la cellule, dont le débit était réglé de façon à ne pas créer d'agitation à la surface de la solution. Pour un débit trop fort, une agitation même invisible faisait fluctuer le potentiel à l'équilibre, alors

qu'un débit trop faible compensait mal les apports de traces d'oxygène par les fuites autour du couvercle, qui, bien qu'ajusté, n'était pas parfaitement étanche, et le potentiel à l'équilibre se déplaçait vers des valeurs positives.

L'azote employé était de l'azote *R*. Nous le faisons circuler dans une tubulure de polytène à l'intérieur du thermostat, coupée de deux barboteurs contenant H_2SO_4 *N* destinés à maintenir l'azote à 25°C et à le charger en vapeur d'eau et d'acide afin que la composition de la solution étudiée ne soit pas modifiée par le passage du gaz, et à retenir les impuretés organiques pouvant exister dans l'azote.

D. — L'électrode à gouttes et la contre-électrode.

Nous avons employé un capillaire Radiometer monté sur un système porte-électrode Radiometer qui permet le réglage de la période de la goutte. L'ensemble réservoir à amalgame, tube de réglage gradué, capillaire, support des tubes, était placé à l'intérieur du thermostat.

La forme de la contre-électrode nous a été imposée par des considérations de champ électrique. En prenant une électrode cylindrique au centre de laquelle se trouve l'extrémité inférieure du capillaire, on a une répartition à peu près uniforme du champ dans l'électrolyte, bien qu'on ne puisse éliminer le « screen effect » dû à la présence du capillaire au-dessus de la goutte. D'autre part, la résistance importante de la couche double électrolytique et la conductivité élevée de l'électrolyte support conservent l'uniformité du champ à la surface de l'électrode.

La contre-électrode était un cylindre de Cd pur à grande surface.

Nous avons essayé un cylindre de platine et l'avons utilisé pour la mesure du courant résiduel. En pratique, l'électrode de platine se polarisait et nous avions une certaine difficulté à maintenir fixe le potentiel appliqué à la cellule d'électrolyse. Pour cette raison, nous avons préféré l'emploi de la contre-électrode en cadmium pur qui permettait une meilleure stabilité du potentiel. Au contraire, la force contre-électromotrice $\text{Cd}/\text{Cd}^{++}/\text{Cd}$ (Hg) était stable et facile à compenser. Disons tout de suite que la contre-électrode de cadmium avait un inconvénient : l'attaque du cadmium par H_2SO_4 *N* qui enrichissait la solution en Cd^{++} . Mais nous avons pu en tenir compte.

E. — La cellule d'électrolyse et la sonde.

Nous avons fait exécuter une cellule cylindrique en pyrex d'une contenance de 120 cm³ dont le fond est fermé par un robinet. Le haut est fermé par un couvercle en plexiglas ajusté, percé de six trous. Au centre pénètre le capillaire. Sur l'extérieur du couvercle sont les orifices de passage de :

- 1° la contre-électrode ;
- 2° le tube poreux pour le barbotage de l'azote ;
- 3° le tube pour le dégagement d'azote à la surface ;
- 4° la sonde Haber-Luggin ;
- 5° un entonnoir pour remplir la cellule, remplacé par un bouchon de téflon fileté, pendant la mesure.

Pour éviter toute fuite de courant par le couvercle, le passage de la contre-électrode est assuré par un cylindre de téflon qui ne mouille pas.

Nous étant assurés de l'uniformité du champ dans l'électrolyte et à la surface de l'électrode, il restait à placer la sonde Haber-Luggin. Nous avons

mesuré la chute ohmique dans l'électrolyte et au-delà d'une sphère concentrique à la goutte et d'environ 5 millimètres de rayon, cette chute ohmique ne varie plus. Nous avons donc pris un tube fin effilé dont nous avons placé l'ouverture à 2 cm de la goutte.

F. — L'électrode de référence.

Nous avons utilisé deux sortes d'électrodes de référence.

1° L'électrode à sulfale mercurieux (fig. 3).

Elle nous paraissait la mieux adaptée à notre étude en milieu sulfurique normal. VETTER [79] a employé une telle électrode. M. QUINTIN [80] signale la bonne stabilité d'une telle électrode pendant un temps assez long. L'électrode que nous avons réalisée était reliée à la cellule d'électrolyse à travers un récipient contenant H_2SO_4 N par l'intermédiaire de deux robinets

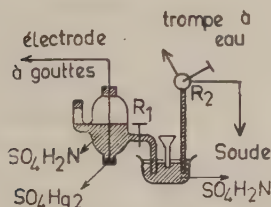


FIG. 3

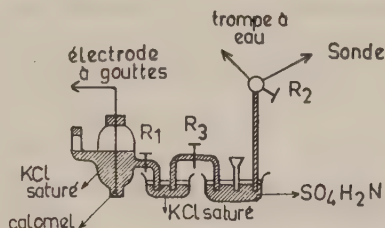


FIG. 4

fermés R_1 et R_2 pour éviter la diffusion des ions Cd^{++} et Hg_2^{++} . R_2 est un robinet à deux voies pour permettre un remplissage commode de la sonde par aspiration.

Pendant deux mois, elle conservait une valeur stable (432,5 mV par rapport à l'électrode au calomel saturée ECS). Mais elle variait peu à peu par la suite et il fallait refaire une autre électrode identique.

2° L'électrode au calomel saturée (fig. 4).

Nous avons alors adopté l'électrode au calomel saturée qui est parfaitement stable et pratiquement ne peut s'empoisonner. Nous étions alors obligés d'ajouter un récipient intermédiaire suivant la figure 4. Ceci a un inconvénient : c'est d'augmenter la résistance électrique du circuit de mesure du potentiel de l'électrode à gouttes. Quand nous avons pu disposer d'un millivoltmètre à $10^{13} \Omega$ d'impédance d'entrée, cet inconvénient a disparu.

CHAPITRE II

LES MESURES ÉLECTRIQUES

Les mesures électriques nécessitent l'emploi d'un double montage expérimental : d'une part, le circuit d'alimentation de l'électrolyse avec mesure du courant ; d'autre part, la mesure du potentiel de l'électrode.

Les corrections à établir sont celles de la chute ohmique et du courant résiduel.

Les travaux en courant continu que nous avons exposés plus haut utilisent les valeurs moyennes du courant pendant la durée d'une goutte. Après quelques essais avec la méthode polarographique classique, c'est-à-dire en nous servant des valeurs moyennes de l'intensité obtenues en shuntant le microampèremètre de mesure du courant par une capacité élevée, et en mesurant le potentiel par un potentiomètre dont le galvanomètre de zéro est lui aussi très amorti, nous avons constaté que les courbes $I = f(V)$ étaient déformées par une surtension supplémentaire correspondant au débit dans ce potentiomètre de la F.E.M. à mesurer pendant la vie de la goutte. Nous avons alors décidé de mesurer le courant et le potentiel correspondant à un instant donné de la vie de la goutte.

A. — Circuit d'alimentation de l'électrolyse et de mesure du courant.

Nous avons stabilisé le potentiel et étudié le courant résultant (mesure de courants instantanés). Pour fixer le potentiel de l'électrode, nous montons le circuit figure 5 comprenant la cellule et le galvanomètre en dérivation sur un pont diviseur de tension à très faible résistance. La chute de potentiel entre *C* et *B* est maintenue constante par le débit dans la résistance faible *BC*, inférieure à 1 Ω , la cellule ayant une résistance de plusieurs centaines d'ohms, et le galvanomètre une faible résistance intérieure (15 Ω), la tension *BC* ne variera même pas de 1 % si la résistance de la cellule varie, et la chute de tension dans le galvanomètre est négligeable.

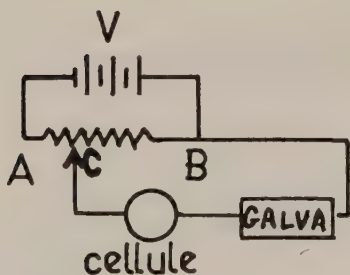


FIG. 5

Le potentiel étant fixé, le courant, pendant la vie de la goutte, va suivre les fluctuations de la résistance de la goutte dues à l'accroissement de la surface.

Certains auteurs ont mesuré le courant instantané et non pas le courant moyen pendant la vie d'une goutte.

HANS, HENKE et MEURER [22], pour relever les courbes i/t , se sont servis de galvanomètres très rapides (0,03 et 0,01 s de périodes). Mais la sensibilité de ces appareils varie comme le carré de leur période, ce qui a obligé leurs utilisateurs à se servir d'amplificateurs en courant continu pour rattraper la sensibilité.

Les mesures avec un oscillographe sont évidemment les meilleures au point de vue rapidité, mais on perd en précision.

WAHLIN et BRESLE [81] et [82] ont imaginé de faire détacher la goutte du capillaire, artificiellement, à un temps déterminé, et de synchroniser sur ce dispositif un moteur qui déconnecte le polarographe pendant les premiers instants de la vie de la goutte, de façon à ce que le polarographe n'ait plus à enregistrer qu'une fraction choisie de la courbe i/t . Ceci supprime l'oscillation au moment de la chute et permet d'employer un galvanomètre non amorti.

Nous avons préféré mesurer le courant toujours au même instant de la vie de la goutte. Pour cela, nous nous sommes servis d'un galvanomètre spécialement monté pour nous par la maison Sefram. Sa résistance interne est de $15\ \Omega$, sa période a été ramenée à $0,1\ \text{s}$ pour une sensibilité de $5 \cdot 10^{-8}\ \text{A/mm}$. De plus, le galvanomètre que nous employons est un appareil à cadre immergé antichoc et antivibratoire, ce qui permet à l'appareil une stabilité parfaite. Même lorsque la goutte se détache, et qu'on a une véritable impulsion de courant, le spot suit fidèlement les variations du courant.

B. — Mesure du potentiel de l'électrode à gouttes.

Le potentiel était mesuré par rapport à une des électrodes de référence décrites. Nous ne nous sommes pas préoccupés des potentiels de jonction liquide, l'ensemble expérimental était entièrement enfermé dans le thermostat. Nous avons, après essai, écarté l'emploi de la méthode d'opposition avec pont. Ces ponts de mesure ont toujours une résistance interne insuffisante et la mesure du potentiel ne peut être sûre qu'à condition de ne donner lieu à aucun débit à aucun moment.

Nous avons pu disposer d'un millivoltmètre continu à condensateur vibrant, dont l'impédance d'entrée de $10^{13}\ \Omega$ nous assurait une mesure sans débit. Pour pouvoir profiter de sa plus grande sensibilité, $10\ \text{mV}$ de déviation totale, nous avons été amenés à monter en série une f.é.m. en opposition avec la chaîne à mesurer, f.é.m. fournie par un potentiomètre A.O.I.P. étalonné à chaque mesure (fig. 6).

L'emploi de cet appareil à haute impédance d'entrée nous a obligés à certaines précautions de montage. Tout isolement insuffisant était susceptible de créer des fuites à travers lesquelles le circuit se serait refermé plus facilement qu'à travers les $10^{13}\ \Omega$ du millivoltmètre. C'est ainsi que le support de la cellule et de l'électrode à goutte était monté sur des pieds en téflon, les parois de l'étuve étant mises à la masse.

Les appareils de mesure étaient reliés à la masse et posés sur des pieds en plexiglass et toutes les jonctions électriques réalisées avec du fil monoconducteur blindé. Toutes les noix, tiges métalliques, tous les tubes de verre de l'électrode, la cellule elle-même, isolés par du polyvinyle. L'électrode au calomel et les récipients associés étaient montés sur des cales de téflon.

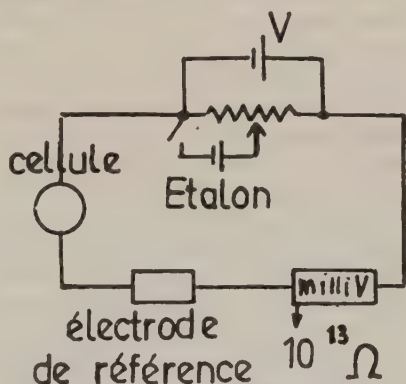


FIG. 6

C. — Mesure des pentes initiales $\left(\frac{d\eta}{di}\right)_0$ et tracé des courbes I/V .

Il importait d'utiliser de très faibles surtensions, en pratique deux à trois millivolts de part et d'autre du potentiel d'équilibre. Nous mesurons quatre points en surtension négative, quatre points en surtension positive. La droite obtenue passant par l'origine permettait de calculer $(d\eta/di)_{0, \text{exp}}$ experi-

mentalement. Cette pente est une résistance et, avant de calculer I_{eq} , nous faisons la correction de chute ohmique, comme nous l'indiquerons plus loin. Pour les solutions concentrées, le potentiel de la goutte, à l'équilibre, est fixe. Pour les solutions diluées, le potentiel à l'équilibre oscille entre deux valeurs, l'une plus positive au début de la vie de la goutte, l'autre plus négative à la fin de la vie de la goutte. Cette oscillation peut être de 0,4 mV pour les solutions 0,0005 N.

Les courbes I/V étaient obtenues en faisant croître progressivement la surtension positive ou négative de l'électrode et en relevant par points les valeurs de I_{max} et de V correspondantes. Ces courbes pouvaient être établies dans n'importe quel sens et se trouvaient reproductibles. Il en est de même pour les points proches de l'équilibre qui peuvent se relever dans n'importe quel ordre et sont également parfaitement reproductibles.

CHAPITRE III

LES MESURES A L'AIDE DES TRACEURS RADIOACTIFS

Le ^{115}Cd a été utilisé pour marquer l'amalgame. Nous préparions l'amalgame comme pour les autres expériences mais en nous servant du cadmium irradié pendant une semaine ou deux à la pile de Saclay. L'activité ainsi obtenue, environ quelques microcuries par gramme, était due à l'isotope ^{115}Cd (2,33 jours). Une petite quantité de ^{115}Cd (43 jours) était formée en même temps. Mais la courbe de décroissance des échantillons utilisés montrait qu'on pouvait négliger l'isotope à longue période (chaque série d'expériences durant 24 heures).

Pour chaque expérience, nous mesurons l'activité d'un échantillon étalon. Celui-ci était réalisé en préparant une solution de concentration déterminée en sulfate de Cd, obtenue à partir du même cadmium marqué qui a servi à préparer l'amalgame. On obtenait ainsi le nombre de coups par minute N_0 correspondant à 1 gramme de Cd marqué.

La cellule qui nous avait servi aux autres expériences, servait encore, mais débarrassée de la contre-électrode inutile. Le remplissage de la cellule et le barbotage étaient toutefois modifiés. Pour éviter l'échange entre l'amalgame marqué tombé et la solution à étudier, la cellule contenait 50 cm³ de tétrachlorure de carbone qui, placé au fond, formait une couche isolante entre la solution et l'amalgame tombé. On introduisait 50 cm³ de la solution à étudier. Le capillaire gouttait dans un récipient auxiliaire pendant la durée du barbotage. Au temps zéro de chaque expérience (après 35 minutes de barbotage), on introduisait le capillaire dans la cellule et remplaçait le barbotage d'azote par un dégagement au-dessus de la surface.

La mesure de l'activité passée en solution se faisait par des prélèvements de 1 cm³ de solution effectués toutes les 10 minutes au même niveau repéré dans la cellule. Avant chaque prise, nous faisons circuler l'azote dans la solution pendant 20 secondes pour homogénéiser la concentration en ions Cd^{++} . Ces prélèvements placés dans des godets en plexiglass identiques (soigneusement décontaminés entre les expériences) étaient évaporés pendant 6 minutes à demi-volume sous une lampe à infra-rouges. L'emplacement

du godet par rapport à la lampe était repéré soigneusement et tous les temps mesurés au chronomètre pour assurer une évaporation reproductible. Cette évaporation permettait de diminuer l'autoabsorption des rayons β dans la solution, et de mesurer un nombre de coups par minute plus élevé. L'étalon était évaporé et mesuré dans les mêmes conditions. Tous les godets étaient passés au compteur Geiger-Müller d'un ensemble de comptage C.E.A., en notant le temps de façon à ramener toutes les expériences au même temps initial en utilisant la correction de période. La reproductibilité de l'évaporation a été contrôlée par pesée.

Entre deux expériences, la cellule était rincée trois fois à $\text{SO}_4\text{H}_2\text{N}$, puis deux fois avec la solution à étudier. Nous opérions avec des solutions à concentration croissante, de sorte que les traces d'activité qui aurait pu subsister malgré les rinçages successifs, étaient négligeables.

La mesure du potentiel se faisait avec l'appareillage décrit précédemment, mais à la fin de chaque expérience, et la sonde était introduite au dernier moment pour éviter une diffusion des ions $^{110}\text{Cd}^{++}$ dans la sonde.

Tout le montage était, bien entendu, placé dans le thermostat à air.

Les mesures de corrosion ont été faites suivant la même technique, mais en utilisant des solutions de $\text{SO}_4\text{H}_2\text{N}$ pur.

QUATRIÈME PARTIE

ÉTUDE EXPÉRIMENTALE

CHAPITRE I

MESURES EXPÉRIMENTALES PRÉLIMINAIRES

A. — Période de la goutte et ses constantes géométriques.

C'est pour nous assurer un état de surface reproductible de l'électrode que nous avons choisi de travailler avec une électrode à gouttes. Ceci suppose deux conditions :

- a) Empoisonnement minimum de la surface ;
- b) Reproductibilité de la surface géométrique.

Il ne saurait être question d'état de surface à l'échelle cristalline, puisque nous nous servons d'un amalgame et non d'un métal cristallin.

a) *Empoisonnement de l'électrode à gouttes.*

Bien que constamment renouvelée, la surface de l'électrode à gouttes peut s'empoisonner aussi bien que celle d'une électrode stationnaire. Cet empoisonnement est limité puisque chaque goutte a une durée de vie limitée. Au potentiel maximum électro-capillaire, l'adsorption des impuretés organiques polaires neutres restées à l'état de traces dans la solution est maximum. Or le potentiel normal de l'amalgame de Cd en solution de H_2SO_4 N, SO_4Cd se trouve à -594 mV et toutes nos mesures ont été faites dans le domaine de potentiel proche du maximum électrocapillaire qui est -500 mV par rapport à ECS, dans H_2SO_4 N. Bien que nos solutions aient été préparées avec le plus grand soin, elles peuvent encore contenir quelques traces d'impuretés.

L'examen des courbes i/t pendant la vie d'une goutte permet de déceler une adsorption. A l'aide d'un Graphispot équipé d'un galvanomètre rapide, nous avons enregistré les courbes courant-temps pour différentes durées de vie de la goutte de 1,5 s à 5 s. La forme des courbes n'est pas la même. Pour les gouttes les plus courtes, la courbe i/t présente à la fin de la goutte, un maximum aplati déjà signalé par LINGANE [85]. Et cette forme se reproduit quel que soit le potentiel de la goutte. En revanche, pour les gouttes les plus longues (5 s), nous avons observé certaines déformations de la courbe i/t . Tantôt la courbe i/t a la forme régulière du courant sur une électrode à gouttes, tantôt elle se déforme (fig. 7). Ceci nous a fait penser à un recouvrement plus ou moins important de la surface par les impuretés adsorbées et nous avons préféré adopter une goutte rapide. Plus la durée de vie de la goutte est courte, moins l'adsorption est importante.

DELAHAY et TRACHTENBERG [40] signalent que des traces d'impuretés peuvent être introduites dans les solutions par l'azote de barbotage, et s'adsorber à la surface des gouttes. Nous avons essayé de dégazer les solutions en employant de l'argon spectroscopiquement pur plutôt que de l'azote. Les résultats expérimentaux ne sont pas meilleurs et nous avons conservé le dégazage à l'azote. De toutes façons, les impuretés adsorbées,

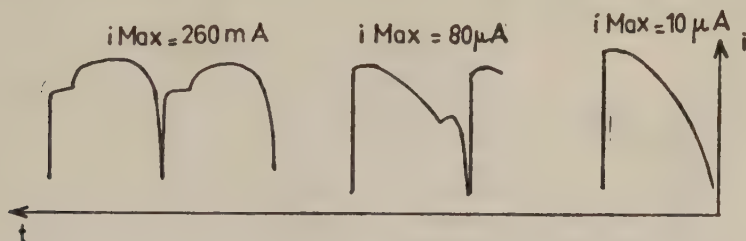


FIG. 7

quelle que soit leur provenance, n'existent qu'à l'état de traces et l'adsorption pendant un temps très court (1,8 s) est obligatoirement réduite. Nous aurions pu prendre une goutte encore plus rapide, mais LINGANE [83] a observé qu'au-dessous de 1,5 s de période, le courant de diffusion varie énormément pour de très petites variations de la période, ce qui aurait pu introduire, pour nous, une source d'erreurs difficiles à contrôler.

Cette goutte relativement courte présentait un autre avantage, c'est que, devant faire les mesures de courant avec un galvanomètre, le maximum aplati à la fin de la goutte, était d'une lecture facile et permettait de lire avec précision la valeur $i_{\max}$ de la fin de la goutte.

b) Reproductibilité de la surface géométrique.

Nous nous sommes assurés également de la constance des caractéristiques géométriques : la goutte est pratiquement une sphère pendant la première moitié de sa vie ; dans la deuxième moitié, la sphère s'étire légèrement vers

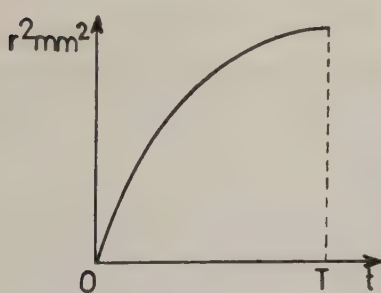


FIG. 8

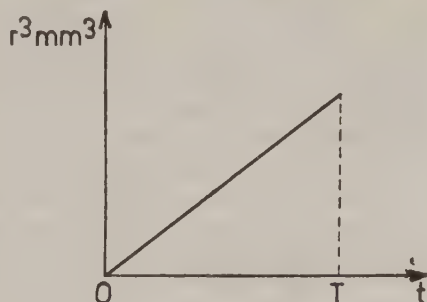


FIG. 9

le point d'attache au capillaire, la partie inférieure de la goutte restant parfaitement sphérique.

La variation de r^2 (r = rayon horizontal de la goutte) en fonction de t est représentée sur la figure 8, et celle de r^3 sur la figure 9 qui est une droite.

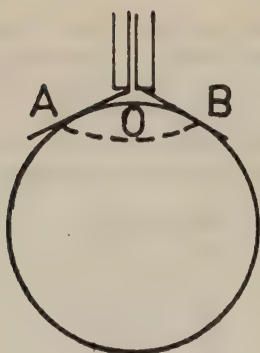


FIG. 10

Nous voyons donc que l'écoulement d'amalgame est constant pendant la durée de la goutte. Ces courbes, pour différents potentiels de la goutte, sont superposables respectivement.

Le schéma 10 représente, agrandie, la dernière image de la vie d'une goutte (1/450 de s). La goutte a l'aspect d'une sphère ayant pour diamètre le diamètre horizontal, surmontée d'un cône OAB. Si on prend le diamètre moyen pour calculer la surface de la goutte, on fait une grosse erreur. L'écart entre la surface réelle et la surface de la sphère de diamètre horizontal, est mesuré par l'écart entre la surface latérale du cône OAB et la surface de la calotte sphérique O'AB. Nous avons calculé ces différentes surfaces et, en assimilant

la goutte à la sphère de diamètre horizontal, on ne fait pas une erreur supérieure à 5 %. La surface maximum de la goutte est comprise entre 3,5 mm² et 3,76 mm².

B. — Mesure de la chute ohmique dans la cellule.

La mesure du potentiel de l'électrode est en pratique la mesure de la différence de potentiel entre la goutte et l'électrode de référence.

Or, si l'on considère le schéma 11 ci-contre, on voit que la portion AS du circuit de mesure du potentiel, c'est-à-dire celle comprise entre le contact A au-dessus du capillaire et l'ouverture de la sonde S est parcourue par le courant i d'électrolyse. Le potentiel mesuré V' est donc la somme du potentiel V de l'électrode et de la chute de potentiel $R_0 i$ entre le point A et la sonde :

$$(73) \quad V = V' - R_0 i.$$

De même, lorsqu'on détermine les pentes initiales, la valeur expérimentale du potentiel comporte encore cette composante $R_0 i$ et il faudra pour calculer $(d\eta/di)_0$ soit enlever $R_0 i$ sur chaque V mesuré, soit, ce qui est plus simple, enlever R_0 à la valeur expérimentale de la pente initiale suivant :

$$\left(\frac{d\eta}{di} \right)_0 \text{ exp} = R_D + R_d + R_0$$

où $R_d = \frac{RT}{n\mathcal{F}} \left(\frac{1}{I_A} + \frac{1}{I_K} \right)$ est la résistance de diffusion,

$R_D = \frac{RT}{n\mathcal{F}} \times \left(\frac{1}{I_0} \right)$ est la résistance de transfert,

R_0 est la résistance définie ci-dessus.

$$(75) \quad \left(\frac{d\eta}{di} \right)_0 = \left(\frac{d\eta}{di} \right)_0 \text{ exp} - R_0 = R_D + R_d$$

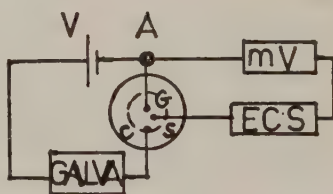


FIG. 11

Cette résistance R_0 comprend deux composantes : d'une part, la résistance r_e entre le point A et l'extrémité du capillaire, et d'autre part R_e , la résistance de la goutte et de l'électrolyte (fig. 12). On a $R_0 = R_e + r_e$ [76].

a) Mesure de r_e .

La résistance r_e se mesure facilement en plongeant l'électrode à gouttes, non pas dans la solution, mais dans le même amalgame. On place cette électrode, par l'intermédiaire d'un gros fil de platine, en série avec un circuit comprenant une source de tension continue V , un galvanomètre de résistance r_G et une résistance R (fig. 12).

La résistance r_e est donnée par :

$$(77) \quad r_e = \frac{V - i(R + r_G)}{i}$$

Nous aurions pu ne pas faire cette mesure puisque la mesure de R_0 en courant alternatif donne directement la valeur globale R_0 , mais nous voulions savoir quelle était la part du capillaire dans la résistance de façon à

choisir le capillaire qui introduirait la plus petite résistance. Pour des gouttes identiques, par ailleurs, de 1,8 s, deux modèles de capillaire nous donnaient respectivement 11 Ω et 32 Ω pour r_e , alors que le R_0 total passait de 19,5 Ω à 40 Ω . Nous avons donc retenu le premier et c'est avec celui-ci que nous avons fait toutes nos expériences.

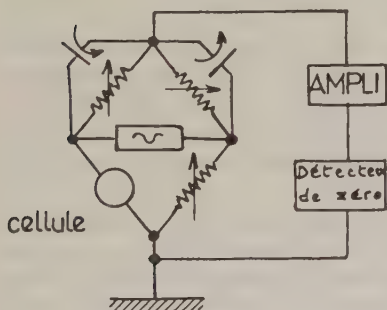


FIG. 13

mesures ont été faites à concentration croissantes en sulfate de cadmium (pour éliminer la résistance de transfert) et à fréquences croissantes (pour éliminer la résistance de diffusion).

La résistance mesurée tend vers une limite $R_0 = 19,5 \Omega$.

c) Position de la sonde.

R_0 mesurée était la résistance totale entre A et C (fig. 11). Nous avons fait varier la distance entre la goutte et la contre-électrode. R_0 ne varie pas. En fait, la chute ohmique $R_0 i$ se produit dans les premiers millimètres autour

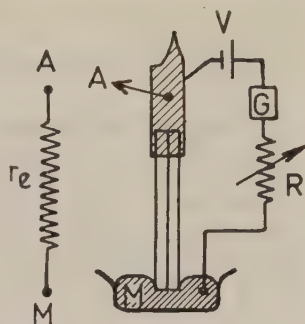


FIG. 12

b) Mesure de R_0 .

Elle se fait au moyen d'un pont de Kolrausch (fig. 13) alimenté par un générateur B.F. de 20 à 16 000 cycles par seconde. Le pont est accordé en résistances et en capacités. Le détecteur de zéro est précédé d'un amplificateur B.F. Les mesures ont été faites à la fin de la goutte à l'instant précédant immédiatement sa chute. Les

de la goutte, l'électrolyte support concentré assure une résistance négligeable à la solution. Et nous en avons conclu que la sonde pouvait être placée assez loin de la goutte, où le R_0 ne varie plus, de sorte qu'un déplacement fortuit de la sonde en cours d'expérience n'introduirait aucune erreur. De plus, la sonde placée assez loin de la goutte n'introduit pas une déformation appréciable des lignes de champs.

Remarquons que pour les solutions diluées employées, la résistance de polarisation $R_p = (d\eta/di)_0$ était de quelques centaines d'ohms, la résistance R_0 est alors presque négligeable. Mais pour les solutions concentrées R_p diminue beaucoup et arrive à être du même ordre de grandeur que R_0 pour SO_4Cd 0,1 N. Par suite, il faut connaître R_0 avec précision.

C. — Mesure du courant résiduel.

Le courant i' qui traverse une électrode à gouttes dans une cellule d'électrolyse est la somme de deux courants : d'une part, le courant i qui sert réellement à l'oxydation ou à la réduction étudiées, d'autre part le courant résiduel i_r (BRESLE, [84]) :

$$(77') \quad i' = i + i_r.$$

Ce courant résiduel est normalement constitué par le courant de charge de la goutte (LINGANE [85]). On peut considérer, en effet, que la double couche électrolytique qui se forme à la surface de la goutte a une capacité C et le courant i_c sert à charger cette capacité à chaque nouvelle goutte. Cette capacité est nulle au potentiel du maximum électrocapillaire. Mais comme on arrive difficilement à débarrasser la solution de toutes traces d'impuretés ou même d'une petite quantité d'oxygène résiduel, un courant [84], [85], [86] vient s'ajouter au courant de charge, courant employé à la réduction des impuretés résiduelles. STROMBERG et BRAININA [30] considèrent que le courant de charge sur une électrode à gouttes d'amalgames est constitué en fait par des atomes de l'amalgame qui perdent des électrons pour former des ions métalliques qui passent en solution, et les électrons constituent une charge à la surface de la goutte.

La mesure du courant résiduel se fait en employant du mercure pur et l'électrolyte support seul. Nous avons fait cette mesure classiquement en employant le capillaire utilisé dans les autres expériences, réglé à 1,8 s, à l'équilibre, et une large surface de mercure dans le fond de la cellule comme contre-électrode.

Le maximum électrocapillaire correspond à l'oscillation nulle du courant résiduel. D'après LINGANE [85], une faible trace d'une substance réduite à un potentiel plus positif que le zéro électrocapillaire produit un déplacement positif relativement plus grand du potentiel auquel est observé le courant nul. Ayant constaté ce déplacement dans nos mesures, nous l'avons attribué à la réduction de l'oxygène et nous avons étudié l'influence de l'oxygène dans le but d'obtenir une désaération optimum de la solution. Nous avons mesuré le courant de charge à -600 mV pour des solutions ayant des temps de barbotage différents, soit avec un tube effilé, soit avec un poreux. Dans ce dernier cas, le dégazage est bien meilleur (tableau ci-après) et le courant résiduel bien plus petit.

Tube effilé	Temps min.	0	30	75	100	120	200
	$i_c \mu A$	8	4	1,9	1,5	1,3	1,2

Tube poreux	Temps min.	0	1	5	12	18	23	30	33	38	43	65
	$i_c \mu A$	8	6,6	2,5	0,95	0,55	0,45	0,33	0,33	0,33	0,33	0,33

Dans une solution fraîche non désaérée, le potentiel de courant nul est $+165$ mV/ECS alors qu'après barbotage (35 minutes au travers du poreux) il est à -365 mV/ECS.

D'autre part, si on laisse la solution en contact avec le mercure écoulé pendant 18 heures, en continuant le barbotage, le courant nul se produit à -150 mV/ECS. A ce moment, le courant pour -600 mV est remonté légèrement ($0,38 \mu A$) par rapport aux valeurs précédentes. Et cette fois il est possible que des ions mercurieux soient passés en solution et leur réduction déplace encore plus le potentiel du courant nul vers les potentiels positifs.

En conclusion, les essais ont déterminé le mode de dégazage des solutions. Nous avons adopté pour toutes nos solutions le tube terminé par un poreux qui assure au bout de 35 minutes un dégazage constant. Il faudrait des heures pour abaisser le taux d'oxygène résiduel et nous n'avons pas obtenu de dégazage à 100 %.

D'autre part, nous avons remplacé la contre-électrode de mercure pur par une contre-électrode en platine qui n'introduit pas d'ions $(Hg)_2^{++}$ dans la solution. Dans ces conditions, nous avons obtenu la courbe (fig. 14) du courant résiduel en fonction du potentiel de la goutte. L'oscillation minimum est à -503 mV ± 5 mV/ECS et le potentiel de courant nul est à -365 mV/ECS.

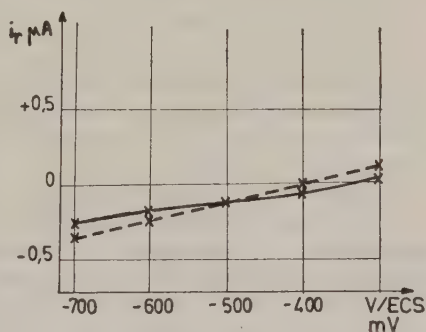


FIG. 14

Dans le domaine où se situent les potentiels d'équilibre des systèmes étudiés, de -520 mV à -650 mV, le courant résiduel passe de $0,17 \mu A$ à $0,25 \mu A$, et le courant de charge varie de $0,02 \mu A$ à $0,04 \mu A$.

La correction de courant résiduel ne serait donc applicable que pour les mesures des pentes initiales de solutions très diluées. Or, pour une variation de quelques millivolts, le courant résiduel ne change pas et la pente $di/d\eta$ ne se trouve pas modifiée. Donc, nous n'aurons pas à en tenir compte dans nos calculs à condition de maintenir la désaération que nous venons de déterminer.

Si l'on pense, avec STROMBERG [30], que le courant de charge sur une électrode à gouttes d'amalgame correspond à une dissolution spontanée des atomes du métal, ce courant doit s'ajouter à la corrosion de la goutte. Nous verrons plus loin qu'on peut mesurer cette corrosion à l'aide des traceurs radioactifs. Elle se traduit par un enrichissement de la solution en ions Cd^{++} à la surface de la goutte. On peut la chiffrer en courant et on trouve $7 \mu\text{A}$, chiffre devant lequel le courant de $0,04 \mu\text{A}$ est négligeable.

D. — Corrosion de la contre-électrode.

Comme nous l'avons vu plus haut, nous avons été amenés à prendre une contre-électrode de cadmium pur à très grande surface. Mais travaillant en milieu $\text{SO}_4\text{H}_2\text{N}$, cette contre-électrode était corrodée, d'autant plus que la solution était plus riche en oxygène. Pour limiter cette corrosion qui se traduisait par un enrichissement de la solution, nous avons dégazer les solutions avant de remplir la cellule. Mais même en remplissant d'azote la cellule avant d'introduire la solution, une certaine quantité d'oxygène se trouvait toujours entraînée dans la cellule pendant les différentes opérations de rinçage et de remplissage.

L'attaque de la contre-électrode se faisait pendant le dégazage. Le potentiel d'équilibre étant mesuré (après le dégazage), avant et après les expériences, que nous faisons aussi rapidement que possible, dans la plupart des cas il n'y avait pas de variations de V_0 entre le début et la fin de l'expérience. Dans quelques cas, le potentiel d'équilibre s'était déplacé de 2 à $3/10$ mV vers les potentiels plus positifs, correspondant bien à un enrichissement de la solution. L'attaque de la contre-électrode ne donne pas d'enrichissement notable après un dégazage de 35 minutes, la corrosion ne se poursuivant pas en l'absence d'oxygène.

Nous pouvons donc admettre que l'enrichissement de la solution peut s'évaluer à partir de la perte de poids de la contre-électrode pendant le temps de dégazage. L'attaque était en moyenne de 10 mg. Mais nous avons, sur des mesures répétées avec la même contre-électrode et des solutions de même concentration initiale, observé des valeurs très dispersées, allant de 5 mg à 13 mg, toutes choses étant égales par ailleurs. La concentration de la solution pouvait se trouver enrichie de 0,0009 N à 0,0023 N. Sur les solutions concentrées, la variation de l'enrichissement est négligeable. Quand la concentration initiale de la solution est de plus en plus faible, cette corrosion que nous ne pouvons maîtriser est de plus en plus gênante en ce sens que pour obtenir des solutions comparables, il faut faire plusieurs essais.

Nous avons essayé de remplacer la contre-électrode de cadmium par un panier de platine. La solution conservait une concentration fixe mais il y avait d'autres difficultés. L'électrode de platine n'était pas vraiment impolarisable, de sorte qu'il fallait réajuster pendant un temps assez long la tension appliquée à la cellule avant d'obtenir le courant stable nécessaire et on obtenait plutôt une valeur à peu près stable pendant un temps déterminé qu'une valeur vraiment fixe, alors que la contre-électrode de Cd, une fois le dégazage achevé, permettait des courants parfaitement fixes.

Nous avons essayé de mettre la contre-électrode dans un compartiment séparé. Outre la déformation du champ à l'intérieur de la cellule, ce dispositif apportait dans le circuit d'électrolyse une résistance série élevée.

Les variations du courant pendant la vie de la goutte étaient amorties par cette résistance et il devenait difficile de stabiliser le potentiel.

Nous avons préféré conserver la contre-électrode de cadmium pur avec les inconvénients qu'elle présentait. Pour établir une courbe $\log I_{\text{éa}}/V_0$ à amalgame constant, cela n'était pas gênant puisque le potentiel d'équilibre suit la concentration. Pour les courbes $\log I_{\text{éa}}$ en fonction de V_0 à solution constante, nous avons été obligé de multiplier les expériences afin de pallier les variations de concentrations dues à la corrosion de la contre-électrode.

E. — La corrosion de l'amalgame.

1° Enrichissement de la concentration totale de la solution.

Ayant choisi SO_4H_2 comme électrolyte support, nous devions envisager une corrosion possible de l'amalgame de cadmium. Cette dissolution du Cd dans SO_4H_2 pouvait être due à l'oxygène présent dans la solution et, après dégazage, à l'oxygène résiduel et aux impuretés métalliques positives de l'amalgame.

Nous avons recherché cette corrosion, en nous servant de ^{115}Cd comme indicateur. En effet, si on plonge l'électrode à gouttes dans une solution de SO_4H_2 N la corrosion se traduira par le passage dans la solution d'une certaine quantité de Cd qui ne peut qu'être très petite en raison de la faible quantité de Cd présente dans chaque goutte. Si l'amalgame est marqué par du ^{115}Cd , de très faibles quantités de Cd seront décelées par l'activité correspondante de la solution. Nous opérons, sur un temps court (40 minutes) pour que la concentration de la solution en ions Cd^{++} reste si négligeable qu'aucun échange ne puisse s'établir entre les atomes de Cd et les ions Cd^{++} . Dans ces conditions, l'activité acquise de la solution ne peut être due qu'à l'attaque de l'amalgame par SO_4H_2 N. En mesurant par ailleurs l'activité d'un poids connu du Cd marqué ayant servi à la préparation de l'amalgame, on peut connaître le poids de Cd dissous par seconde.

Trois facteurs peuvent influencer sur la corrosion : la quantité d'ions H^+ présents dans la solution, la concentration de l'amalgame et la quantité d'oxygène présent dans la solution.

a) *Influence des ions H^+ .* — Nous ne nous en sommes pas préoccupés : ayant pris SO_4H_2 N comme électrolyte support, ce facteur était constant pour toutes nos expériences.

b) *Influence de la concentration de l'amalgame.* — En répétant les mesures pour plusieurs amalgames, nous n'avons pas observé de variation de la corrosion en fonction de la concentration de l'amalgame. Il est vrai que la précision de ces mesures est mauvaise. Pour plusieurs mesures sur le même amalgame, ou sur des amalgames différents, nous avons obtenu le tableau suivant :

Amalgame	Corrosion : 10^{-6} mg/s	
5 ‰	4,5	3
1,25 ‰	2,8	3,9
0,333 ‰	7	2,4
0,091 ‰	2,3	5,1

Les valeurs obtenues sont très dispersées et nous ne pouvons pas conclure à un effet de la concentration de l'amalgame. En moyenne, la corrosion est de $3,8 \cdot 10^{-6}$ mg/s, ce qui, d'après la loi de Faraday, correspond à un courant de $6,7 \mu\text{A}$.

c) *Influence de l'oxygène.* — Nous avons mesuré la corrosion :

1° la solution étant en équilibre avec l'air ;

2° la solution étant dégazée par le procédé habituel (35 minutes de barbotage d'azote) et maintenue sous atmosphère d'azote.

La quantité de cadmium passée en solution est de $30 \cdot 10^{-6}$ mg/s dans le premier cas, et de $3,9 \cdot 10^{-6}$ mg/s dans le deuxième cas. Comme on pouvait s'y attendre, la corrosion augmente notablement avec la quantité d'oxygène présente. BRAUER et STREHLOV [87] trouvent une corrosion dix fois moins forte avec une solution désaérée qu'avec une solution en équilibre avec l'air pour des gouttes d'amalgame.

Contrairement à la corrosion sur la contre-électrode qui enrichissait la solution d'une façon importante, la corrosion de la goutte donne une augmentation de concentration globale qui est complètement négligeable ($13 \cdot 10^{-3}$ mg à l'heure). La solution 0,002 N contient 11,2 mg de cadmium dans 100 cm^3 et n'est pas modifiée par l'apport de la corrosion de la goutte. Pour des solutions plus concentrées, l'influence de la corrosion de la goutte sur la concentration totale de la solution est encore plus négligeable.

2° *Influence de la corrosion sur la concentration à la surface de la goutte.*

Néanmoins, la corrosion de l'amalgame peut avoir un effet, non négligeable celui-là, à savoir la variation des concentrations à la surface de la goutte.

Supposons que le mécanisme de la corrosion soit schématiquement :



FRUMKIN [88] a observé que si les vitesses des processus direct et inverse, pour le métal, sont supérieures à celles correspondantes pour l'hydrogène, la dissolution du métal se produit pratiquement au potentiel d'équilibre. C'est le cas pour les amalgames des métaux alcalins [87]. DOURDINE et NIKOLAIEVA [89] montrent que les relations observées lors de l'auto-dissolution du Cd et de l'amalgame de Cd dans les solutions acides peuvent s'expliquer simplement si on admet que cette dissolution se fait au potentiel d'équilibre. KRAVSOV et LOGUINOVA [90] ont observé le même comportement pour l'amalgame de Cd dans $\text{SO}_4\text{H}_2\text{N}$, c'est-à-dire que la corrosion se produit au potentiel d'équilibre.

Ces derniers, comme BRAUER et STREHLOV [87], ont trouvé que, pour des solutions diluées, les potentiels d'équilibre mesurés étaient plus positifs que ceux attendus. Comme ces auteurs, nous pensons qu'en fait, par suite de la corrosion, la concentration des ions Cd^{++} à la surface de la goutte d'amalgame est plus grande que dans la masse de la solution, de même que la concentration des atomes à la surface est plus petite qu'au sein de la goutte. Si (ΔCd^{++}) et (ΔCd) sont les variations de concentration de la solution et de l'amalgame à l'interface, on peut écrire pour l'électrode non corrodée :

$$(79) \quad V_0 = E_0 + \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln \frac{(\text{Cd}^{++})}{(\text{Cd})}$$

et pour l'électrode corrodée :

$$(80) \quad V'_0 = E_0 + \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln \frac{(\text{Cd}^{++}) + (\Delta \text{Cd}^{++})}{(\text{Cd}) - (\Delta \text{Cd})}$$

La variation du potentiel d'équilibre sera :

$$(81) \quad \Delta V_0 = V'_0 - V_0 = \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln \frac{1 + (\Delta \text{Cd}^{++}) / (\text{Cd}^{++})}{1 - (\Delta \text{Cd}) / (\text{Cd})}$$

Nous avons mesuré les potentiels de la goutte, à l'équilibre, pour un amalgame de cadmium et différentes solutions de sulfate de Cd, en l'absence de contre-électrode, pour ne pas modifier la concentration globale de la solution. Pour des solutions de concentration supérieure à 0,01 N, la courbe V_0 en fonction de $\log (\text{Cd}^{++})$ est une droite de pente 29,5 mV. Pour des concentrations plus faibles, la courbe s'écarte progressivement de la droite, les V_0 étant trop positifs (fig. 15).

Les expériences ont été effectuées à force ionique constante ($\text{SO}_4\text{H}_2\text{N}$ comme électrolyte support) de telle sorte que l'on peut, en première approximation, admettre que les coefficients d'activité sont constants quand varie la concentration. De plus, KRAVTSOV et LOGUINOVA [90] ont mesuré un coefficient d'activité constant pour le sulfate de Cd dans $\text{SO}_4\text{H}_2\text{N}$, jusqu'à 0,1 N.

On pourrait attendre un effet semblable à solution constante et amalgame variable. Or, il n'en est rien pour les amalgames étudiés.

En effet, si nous répétons l'expérience ci-dessus, c'est-à-dire la mesure de V_0 pour plusieurs solutions pour d'autres amalgames, nous obtenons une série de courbes parallèles. En dessous de 0,01 N, le potentiel à l'équilibre s'écarte de la droite de pente 29,5 mV, mais pour des solutions de même concentration l'écart à la droite, en millivolts, reste constant (fig. 15).

Ces observations s'expliquent aisément. Toutes conditions étant égales, les variations (ΔCd) et (ΔCd^{++}) seraient égales, mais il faut remarquer que le coefficient de diffusion élevé des atomes de cadmium dans le mercure (2,07 [91]) et surtout la turbulence à l'intérieur de la goutte d'amalgame pour une période courte [41], compensent l'appauvrissement en cadmium à la surface de la goutte.

Il en résulte que (ΔCd) est négligeable et la formule (81) devient :

$$(82) \quad \Delta V_0 = \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln \left(1 + \frac{(\Delta \text{Cd}^{++})}{(\text{Cd}^{++})} \right)$$

Les auteurs cités [87] et [90] se servent en fait de cette équation (82) pour calculer les variations de concentrations des ions à la surface de l'électrode.

A l'aide de cette équation (82), nous avons calculé l'augmentation de la concentration des ions Cd^{++} à la surface de la goutte. Nous obtenons :

$$(\Delta \text{Cd}^{++}) = 0,0009 \text{ N} \pm 0,0003 \text{ N}.$$

Une solution 0,2 N pour laquelle la corrosion est négligeable, donnera, comme nous le verrons, $I_{\text{eq}} \text{ limite} = 1\,500 \mu\text{A}$, ce qui donnerait pour une solution de concentration 0,0009 N une valeur de $I_{\text{eq}} \text{ limite}$ égale à $6,75 \mu\text{A}$. Cette valeur correspond d'ailleurs à la corrosion observée par les mesures radioactives exposées ci-dessus.

Remarquons toutefois que pour des amalgames très dilués et *a fortiori*, si l'on augmentait la durée de la vie de la goutte, il faudrait envisager la variation de la concentration superficielle de l'amalgame, et alors seule l'équation complète (81) serait valable.

A la suite de cette étude de la corrosion, nous pouvons voir que la méthode que nous avons envisagée est particulièrement utile. Les mesures des pentes

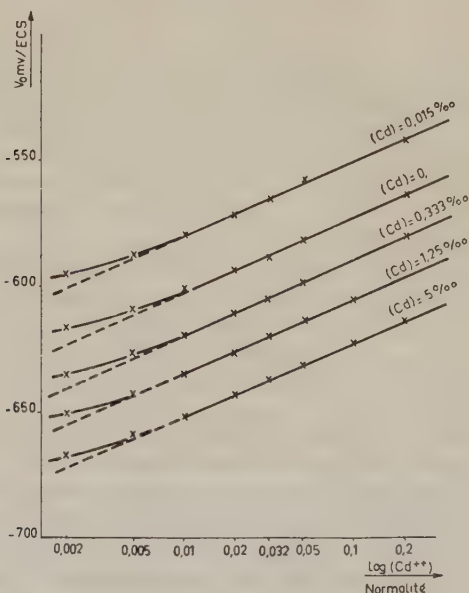


FIG. 15

initiales $(d\eta/di)_0$ sont faites avec des courants extrêmement faibles (quelques μA au plus) qui modifient aussi peu que possible les conditions au voisinage de l'électrode à l'équilibre et la correction de diffusion des ions Cd^{++} doit correspondre à la concentration en ions Cd^{++} à la surface de l'électrode corrodée. Or, la valeur de I_{eq} limite des courbes de la figure 19 tient compte implicitement de cette correction.

CHAPITRE II

ÉTUDE DES COURBES TENSION-COURANT

1° Les courbes de polarisation cathodique.

Dans ces mesures, l'emploi de la contre-électrode de cadmium métallique provoque une augmentation des concentrations initiales en ions Cd^{++} . Nous avons vu, au chapitre précédent, que cet enrichissement peut s'écarter sensiblement de la valeur moyenne 0,017 N. La reproductibilité des courbes

tension-courant cathodiques, pour des solutions diluées, n'est par suite pas très bonne quand on recommence l'expérience avec une solution identique mais fraîche. Par contre, si on fait plusieurs fois de suite la même courbe, sans changer de solution, on n'obtient pas un écart plus grand que 2 %. Il est difficile de comparer les résultats obtenus dans le domaine de concentrations étendu utilisé. Jusqu'à $200 \mu\text{A}$, les courbes courant-temps présentent un maximum aplati en fin de goutte (fig. 16), mais pour des courants plus élevés (solutions concentrées), la courbe courant-temps est une courbe croissante.

De plus, la diffusion contrôle totalement la réaction pour les systèmes amalgame-solution dont le potentiel d'équilibre est éloigné du potentiel normal E_0 . D'autre part, dans le domaine du potentiel normal, la surtension de transfert reste petite devant la surtension de diffusion, et les corrections de diffusion et de courant inverse sont trop importantes pour garder un sens. De sorte que ces courbes ne donnent pas de renseignements précis sur la cinétique de l'électrode étudiée.

Remarquons que, pour toutes les solutions, les pentes initiales des courbes tension-courant correspondent à des courants de même forme (celle du maximum aplati en fin de goutte), car on n'emploie que quelques micro-ampères.

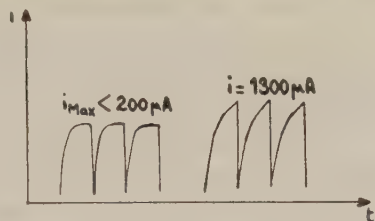


FIG. 16

2° Les courbes de polarisation anodique.

Ces courbes n'ont pas donné de renseignements concernant la cinétique de la réaction d'électrode. Elles sont déformées, sauf pour les amalgames très dilués, par la présence de maximums, d'autant plus accentués que l'amalgame est plus concentré. Ce maxi-

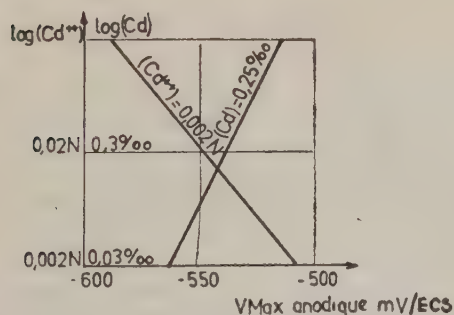


FIG. 17

um se déplace vers les potentiels positifs quand (Cd^{++}) croît, et vers les potentiels négatifs quand (Cd) croît (fig. 17). Il se déplace comme le potentiel d'équilibre, mais beaucoup moins largement, car η_{Max} diminue quand (Cd^{++}) croît, et augmente quand (Cd) croît.

Il semblerait qu'on ait affaire à des maximums de la deuxième espèce. D'après KRIOUKOVA [93] ceux-ci sont dus à l'agitation causée par le grossissement de la goutte. Cette agitation est réduite par la charge électrique de la goutte et, par suite, se trouve la plus forte au maximum électrocapillaire, quand la charge électrique est minimum. Le maximum électrocapillaire, pour une goutte de mercure pur, dans une solution de $\text{SO}_4\text{H}_2\text{N}$ est situé vers -500 mV/ECS . Le déplacement du maximum des courbes anodiques correspond à celui du maximum électrocapillaire qui a été observé par

SMIRNOVA, SMIRNOV et ANTROPOV [92]. Ces auteurs ont trouvé une loi de variation du potentiel V_{MEC} , du maximum électrocapillaire, pour les amalgames de Zn, Cd, Tl, en fonction de la concentration de l'amalgame (M) de l'amalgame, analogue à la loi de Nernst :

$$(83) \quad V_{MEC} = A - B \frac{RT}{nF} \ln (M)$$

A et B sont des constantes, $B < 1$.

Pour des amalgames dilués il n'y a pas de maximum anodique (fig. 18, courbe 1) et les courants limites sont proportionnels aux concentrations en Cd des amalgames.

Pour les amalgames de concentration moyenne (fig. 18, courbe 2), le maximum apparaît, suivi d'un palier plus ou moins bien défini.

Pour les amalgames de concentration supérieure à 0,05 ‰ (fig. 18, courbe 3), la courbe se relève après le point de chute du courant consécutif au maximum observé. La valeur de I_A pour ces amalgames n'est pas connue : on a plutôt une double vague anodique déjà signalée par KOSSLER [49].

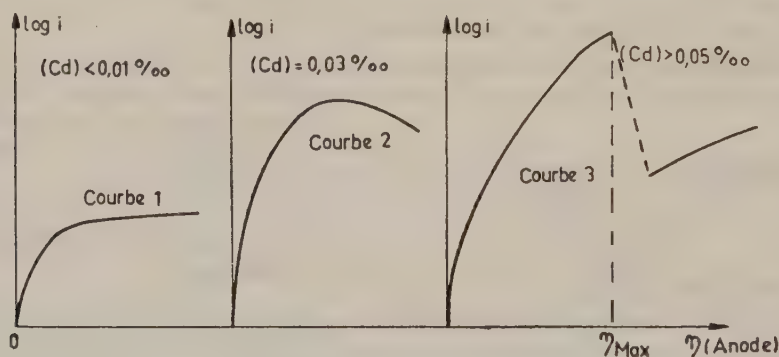


FIG. 18

Les courants limites anodiques observés sont plus élevés que ne le laisse prévoir l'équation d'ILKOVIC. C'est ce qu'a déjà constaté FILIPOVIC [41], pour l'amalgame de cadmium, qui attribue cela à la turbulence de l'amalgame à l'intérieur de la goutte, turbulence d'autant plus importante que la goutte est plus brève.

Nous avons vérifié que ce maximum ne modifie pas les caractéristiques géométriques de la goutte à l'aide du film dont nous avons parlé plus haut. Dans le domaine de potentiel étudié, les gouttes ont la même durée, le même grossissement et la même surface finale, même pendant les variations brutales de courant et de potentiel de la figure 18, courbe 3.

En résumé, les courbes de polarisation anodique et cathodique n'ont pas servi à établir la cinétique de l'électrode, sinon à vérifier qu'il s'agit d'un processus de transfert assez rapide pour que la polarisation de diffusion soit très importante. Par contre, ces courbes ont apporté quelques notions sur les maximums anodiques observés dans ces mesures.

CHAPITRE III

ÉTUDE, EN FONCTION DE V_0 , DE $\log I_{\text{éq}}$ DÉTERMINÉ A PARTIR DES PENTES INITIALES DES COURBES TENSION-COURANT1° Détermination expérimentale des pentes initiales, calcul de $I_{\text{éq}}$.

La mesure expérimentale des pentes initiales des courbes I/V a été effectuée, comme nous l'avons indiqué plus haut, en écartant aussi peu que possible l'électrode de son potentiel d'équilibre afin de ne pas modifier les conditions à l'équilibre, en particulier, pour notre travail, les conditions de la corrosion. En pratique, toutes les mesures ont été faites entre $+2$ mV et -2 mV par rapport au potentiel d'équilibre.

La précision des mesures de pentes initiales est grande. Les intensités sont lues avec une précision de 1 % (0,5 mm sur une déviation du galvanomètre de 50 mm) et les surtensions sont lues avec une précision de 5 % (0,1 mV sur 2 mV de surtension). Avec 9 points, la droite i en fonction de η est bien déterminée et l'écart sur une pente est de 6 %.

La résistance de polarisation R_p est donnée par :

$$R_p = (d\eta/di)_0 - R_0$$

$$R_0 = 19,5 \, \Omega$$

$I_{\text{éq}}$ est calculé à l'aide de la formule (85) :

$$(85) \quad I_{\text{éq}} = \left(\frac{RT}{n\mathcal{F}} \right) \cdot \frac{1}{R_p} = \frac{12.850}{R_p} \mu\text{A}$$

Les valeurs de $I_{\text{éq}}$ ainsi calculées, pour différents amalgames et différentes solutions, sont portées sur la figure 19.

Pour des amalgames très dilués, nous n'avons pas fait d'étude à amalgame constant. Pour ces faibles teneurs en cadmium, la moindre trace d'oxygène, en formant une petite quantité d'oxyde de Cd, fait varier considérablement la concentration de l'amalgame. D'autre part, l'erreur sur la pesée du Cd peut être très importante (amalgame 0,001 ‰ = 1 mg par kilo de mercure). Enfin, à des concentrations si faibles, l'homogénéisation de l'amalgame nous paraît douteuse. Aussi nous n'affecterons pas de concentration déterminée à ces amalgames.

Ces remarques nous ont amenés à étudier ces amalgames pour deux solutions concentrées seulement (0,032 N et 0,2 N) en répétant plusieurs fois la même expérience et en ne retenant que celles correspondant à la même corrosion de la contre-électrode (contrôlable par la mesure du courant limite de diffusion cathodique). Ainsi nous pouvons compléter les courbes $\log I_{\text{éq}} (\text{Cd}^{++} = 0,032\text{N})$ et $\log I_{\text{éq}} (\text{Cd}^{++} = 0,2\text{N})$ dans le domaine des potentiels beaucoup plus positifs que le potentiel normal.

2° Etablissement des courbes $\log I_{\text{éq}}$ en fonction de V_0 (fig. 19).

Il faut alors tracer les courbes $\log I_{\text{éq}}/V_0$ à solutions constantes et à amalgames constants.

Nous avons vu que, pour un même amalgame, la variation du potentiel V_0 (compte tenu de la corrosion de l'amalgame) suit la loi de Nernst. On retrouve

cela tout au long de la courbe en fonction de V_0 pour un même amalgame. Si la solution est plus ou moins enrichie en cadmium par la corrosion de la contre-électrode, V_0 sera plus ou moins déplacé et la valeur $(d\eta/di)_0$ sera déplacée de la même façon, c'est-à-dire suivra la courbe $\log I_{\text{eq}} (\text{Cd} = \text{cte})$. On peut voir, sur la figure générale 19, $\log I_{\text{eq}}/V_0$, que les écarts expérimentaux sont très faibles pour les courbes à amalgames constants.

En revanche, pour établir une courbe à solution constante, les variations de l'enrichissement de la solution font que les écarts expérimentaux sont beaucoup plus grands, comme on peut le voir sur la figure (exception faite pour les points correspondants aux amalgames très dilués, comme il a été vu plus haut).

La connaissance d'une seule courbe précise peut servir à déterminer toutes les autres.

La courbe $\log I_{\text{eq}} (\text{Cd}^{++} = 0,032 \text{ N})$ nous a permis de compléter les autres courbes à solution constante. Les portions de courbes expérimentales se

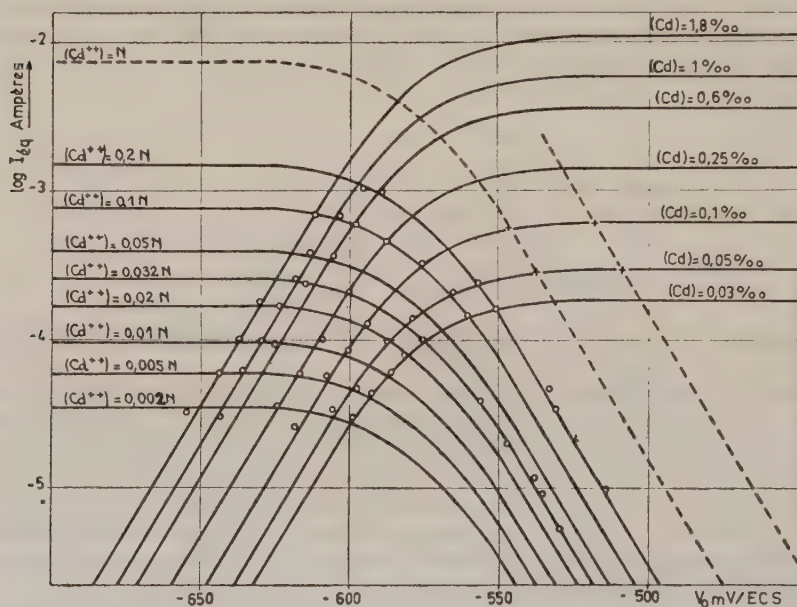


FIG. 19

superposent exactement à la courbe complète 0,032 N par simple translation le long de l'axe des ordonnées comme nous l'avons prévu dans la deuxième partie de ce travail.

Pour compléter les courbes à amalgame constant dont nous n'avons tracé expérimentalement que des portions, nous nous sommes servis d'une construction graphique basée sur la loi de Nernst.

Nous avons exposé plus haut que les potentiels d'équilibre des systèmes étudiés obéissent à la loi de Nernst quand on fait varier les concentrations des amalgames et des solutions.

Nous avons tracé les deux courbes $\log I_{\text{eq}}/V_0$ correspondant aux deux solutions $(\text{Cd}^{++}) = \text{N}$ et $(\text{Cd}^{++}) = 10 \text{ N}$ sur le modèle des autres courbes

à solution constante. En prenant les trois points de la courbe $(\text{Cd}^{++}) = 0,1 \text{ N}$ correspondant aux amalgames 0,05, 0,03 et 0,1 ‰ et en s'écartant de ces points de + 29,5 mV et + 59 mV, on trouve les points correspondant à ces trois amalgames pour les solutions N et 10 N (croix sur la figure 19).

Les courbes $\log I_{\text{eq}} (\text{Cd} - \text{cte})$ en fonction de V_0 sont également superposables par translation et ceci permet de compléter les autres courbes à amalgames constants.

Nous avons obtenu le système de courbes que nous avons prévu dans la deuxième partie de cet exposé.

3° Examen des courbes.

Considérons les courbes à solution constante. Nous avons vu dans notre étude théorique que $\log I_{\text{eq}} \text{ limite} = \log I_K = \log (\text{Cd}^{++}) + \text{Cte}$. Si on porte $\log I_{\text{eq}} \text{ limite}$ en fonction de $\log (\text{Cd}^{++})$, (Cd^{++}) étant la concentration introduite, on obtient une courbe qui se redresse vers les solutions concentrées (fig. 20, courbe I). Mais nous devons tenir compte des mesures de corrosion que nous avons faites. La corrosion de la contre-électrode enrichit la solution d'une quantité moyenne 0,0017 N. Si on porte maintenant $\log I_{\text{eq}} \text{ limite}$ en fonction de $\log (\text{Cd}^{++} + 0,0017 \text{ N})$, la courbe I est redressée pour donner la courbe II, mais ce n'est pas encore tout à fait une droite. Nous devons alors introduire la corrosion de la goutte d'amalgame qui apparaissait dans nos mesures sous la forme d'une augmentation de la concentration superficielle en ions Cd^{++} à la surface de la goutte, équivalente à 0,0009 N en moyenne. Nous traçons alors la courbe $\log I_{\text{eq}} \text{ limite}$ en fonction de $\log (\text{Cd}^{++} + 0,0026 \text{ N})$ (courbe III de la figure 20). Nous obtenons bien cette fois une droite et $\log I_{\text{eq}} \text{ limite}$ est proportionnel à la concentration réelle en ions Cd^{++} à la surface de l'électrode. Donc, les I_{eq} mesurés sont bien déterminés par la concentration superficielle en ions Cd^{++} .

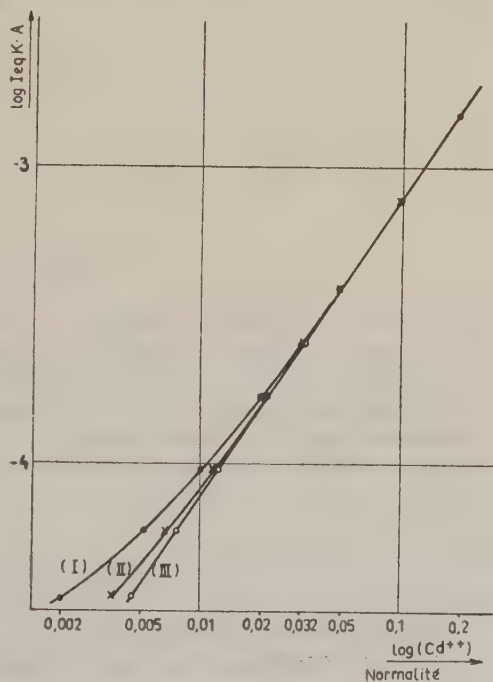


FIG. 20

Considérons maintenant les courbes $\log I_{\text{eq}}/V_0$ à amalgame constant. Notre étude théorique a prévu pour les I_{eq} limites la relation suivante :

$$\log I_{\text{eq}} \text{ limite} = \log I_A = \log (\text{Cd}) + \text{Cte.}$$

Si nous établissons la courbe $\log I_{\text{eq}}$ limite en fonction de $\log (\text{Cd})$ nous obtenons une droite de pente 1 (fig. 21). Ceci confirme les résultats obtenus dans l'étude de la corrosion de l'amalgame : pour les amalgames utilisés, la corrosion de l'amalgame n'introduit pas de variation de la concentration superficielle de l'amalgame, appréciable à la précision de nos mesures.

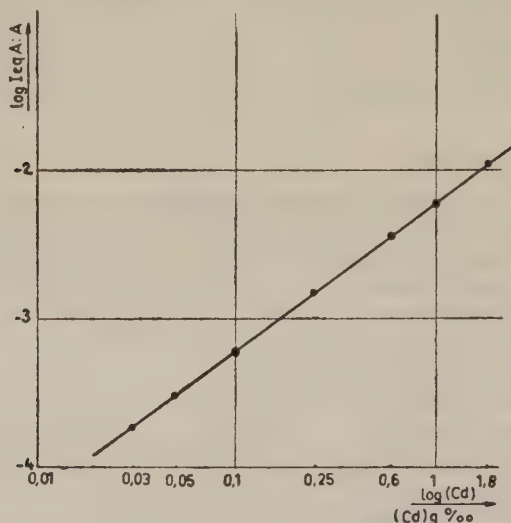


FIG. 21

Les I_{eq} limites sont proportionnels à la concentration initiale de l'amalgame et les courants d'échange à l'équilibre, comme les potentiels à l'équilibre, sont déterminés par la concentration globale de l'amalgame.

Ces courbes ont servi à analyser la cinétique de l'électrode à gouttes d'amalgame de Cd, en nous reportant à l'étude théorique (chapitre III, 2^e partie). Nous donnerons nos conclusions sur cette cinétique au chapitre V.

CHAPITRE IV

ÉTUDE, EN FONCTION DE V_0 , DE LA VARIATION DE $\log \bar{I}_{\text{eq}}$ DÉTERMINÉ PAR LES TRACEURS RADIOACTIFS

1^o Détermination expérimentale des courants I_{eq} .

Dans ces expériences [94], nous n'avions pas de contre-électrode, les mesures étant faites en l'absence de courant d'électrolyse. Dans ces conditions, la concentration des solutions était connue avec une grande précision.

L'activité obtenue par irradiation du Cd métallique pendant six jours à la pile de Saclay était de l'ordre de quelques mC/g pour les expériences successives que nous avons faites. Rappelons que c'est l'amalgame qui est marqué. Pour une telle irradiation, l'activité acquise par le cadmium métallique est due pratiquement à la présence de l'isotope ^{115}Cd dont la période

est 2,33 jours, l'isotope de période 43 jours ne participant que pour 1,5 % à l'activité totale. Et la mesure expérimentale de la période du cadmium utilisé montre que la courbe de décroissance est celle du Cd de période 2,33 jours, le cadmium étant utilisé pendant les premières 48 heures à sa sortie de la pile. Ceci nous a permis de faire les corrections de période nécessaires pour les expériences en ne tenant compte que de la décroissance de l'activité du ^{115}Cd de période 2,33 jours.

Nous avons mesuré l'activité des échantillons prélevés comme nous l'avons décrit plus haut, et calculé les corrections de volume correspondantes.

Pour toutes les expériences, la variation de l'activité des solutions en fonction du temps de contact amalgame-solution est représentée par des droites bien définies passant par l'origine. Nous n'avons sur chaque droite que peu d'écart expérimentaux comme on peut le voir sur la figure 22.

La pente de ces droites nous a permis de calculer l'activité moyenne N coups/minutes, passée en solution par seconde. En nous servant de l'activité mesurée d'un échantillon étalon (contenant un poids connu du cadmium ayant servi à la préparation de l'amalgame) nous avons calculé le

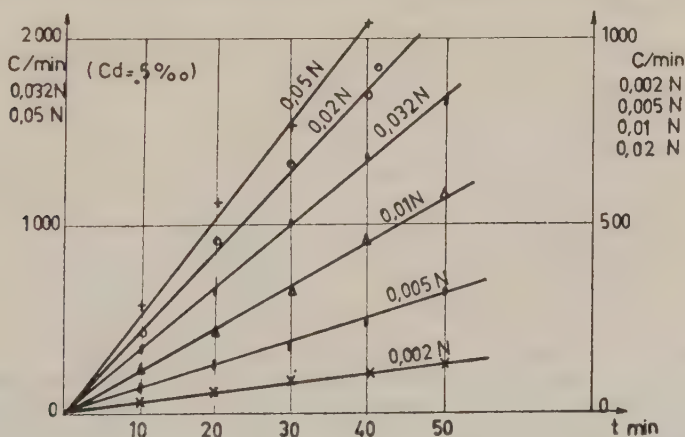


FIG. 22

poids de cadmium correspondant à l'activité mesurée. Toutes les activités mesurées sont ramenées au même instant initial avec $N' = N e^{-0,693 t/T}$.

La loi de Faraday permet de calculer par seconde les courants moyens d'échange à l'équilibre, correspondant aux activités mesurées.

Les points sont peu dispersés pour une expérience continue avec le même amalgame. L'écart est un peu plus grand quand on change d'amalgame. Pour cinq amalgames étudiés, les courants d'échange moyen à l'équilibre sont portés sur la figure 23.

2° Etablissement des courbes $\log \bar{I}_{\text{eq}}/V_0$ (fig. 23).

Comme pour les mesures sur les pentes initiales, les résultats expérimentaux nous ont donné une partie des courbes $\log \bar{I}_{\text{eq}}/V_0$. Nous avons vu au chapitre précédent comment reporter les unes sur les autres les portions de courbes obtenues pour obtenir les courbes complètes. En reportant la courbe $\text{Cd}^{++} = 0,2 \text{ N}$ sur la courbe $\text{Cd}^{++} = 0,002 \text{ N}$ par translation le long

de l'axe des ordonnées, on obtient une courbe complète à solution constante. La construction graphique utilisée au chapitre précédent pour obtenir les courbes complètes à amalgame constant en se servant de la loi de Faraday, nous sert encore. Nous avons tracé les courbes $\log \bar{I}_{\text{éq}}/V_0$ correspondant aux deux solutions $\text{Cd}^{++} = 2 \text{ N}$ et $\text{Cd}^{++} = 20 \text{ N}$ sur le modèle des autres courbes à solution constante. En prenant les deux points de la courbe $\text{Cd}^{++} = 0,2 \text{ N}$

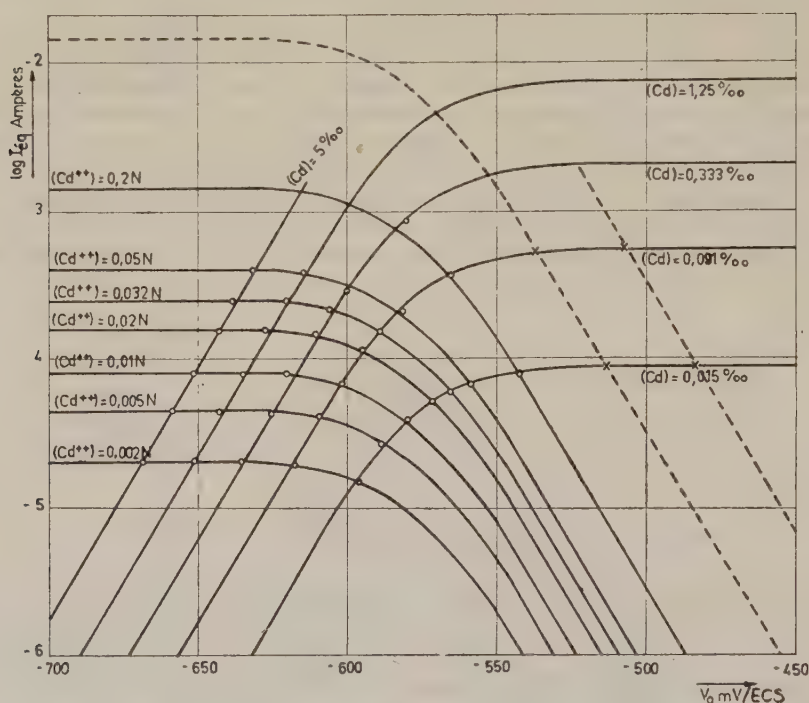


FIG. 23

correspondant aux amalgames 0,015 ‰ et 0,091 ‰ et en s'écartant de ces points de 29,5 mV puis 59 mV, on trouve les points correspondants pour les solutions 2 N et 20 N (croix sur la figure).

Nous avons obtenu, en utilisant les traceurs radioactifs, un système de courbes identiques au système de courbes du chapitre précédent.

3° Examen des courbes.

Considérons les courbes à solution constante. Nous avons vu que les valeurs limites de $\bar{I}_{\text{éq}}$ à solution constante doivent représenter les courants limites de diffusion et, par conséquent, être proportionnelles aux concentrations des ions Cd^{++} .

Comme au chapitre précédent, nous n'obtenons pas une droite pour la courbe (I) $\log \bar{I}_{\text{éq}}$ limite en fonction de $\log (\text{Cd}^{++})$. Or nous avons mesuré de la même façon un courant de corrosion de $7 \mu\text{A}$, ce qui correspondait à un enrichissement à la surface de la goutte de 0,0009 N. Si on établit la courbe $\log \bar{I}_{\text{éq}}$ limite en fonction de $\log (\text{Cd}^{++} + 0,0009 \text{ N})$, on obtient bien la droite II théorique (fig. 24).

Dans ces mesures comme dans les précédentes, la corrosion a apporté un enrichissement en ions Cd^{++} à la surface de la goutte et la réaction électrochimique sur les électrodes à gouttes dépend de la concentration réelle en ions Cd^{++} à la surface de l'électrode.

Considérons maintenant les courbes $\log \bar{I}_{\text{eq}}/V_0$ à amalgame constant. La courbe $\log I$ limite en fonction de $\log (\text{Cd})$ est une droite de pente égale à l'unité (fig. 25). Comme nous l'avons déjà vu au chapitre précédent, à la

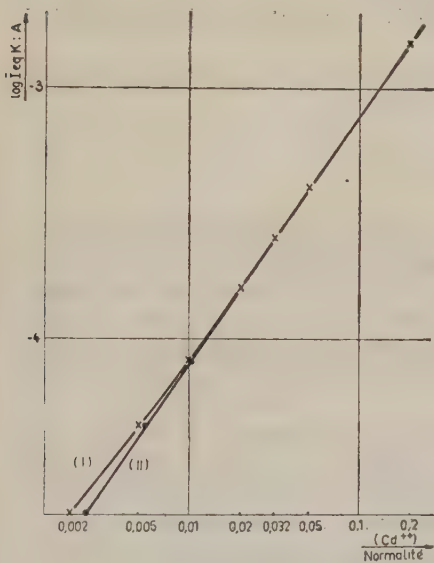


FIG. 24

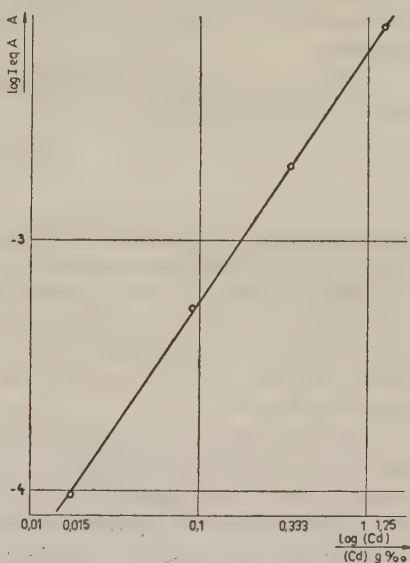


FIG. 25

précision de nos mesures, il n'y a pas de variation appréciable de la concentration de l'amalgame à la surface de la goutte, due à la corrosion, dans le domaine de concentrations étudiées. Les $\bar{I}_{\text{eq}}$ limites sont proportionnels à la concentration initiale de l'amalgame et les courants d'échange à l'équilibre comme les potentiels à l'équilibre sont déterminés par la concentration globale de l'amalgame.

4° Comparaison des courants I_{eq} obtenus par la mesure des pentes initiales ou par la mesure faite à l'aide de ^{115}Cd .

En calculant I_{eq} à partir de l'équation (85) :

$$I_{\text{eq}} = \frac{RT}{n\mathcal{F}} \left(\frac{d\eta}{di} \right)_0$$

nous obtenons la valeur du courant d'échange à l'équilibre correspondant à la fin de la goutte, $I_{\text{eq Max}}$, puisque les mesures de courant sont des mesures du courant instantané à la fin de la goutte.

En revanche, la mesure de I_{t_q} , à l'aide de traceur radioactif, donne la valeur du courant moyen $\bar{I}_{t_q}$ pendant toute la durée de l'échange entre l'amalgame et la solution. Nous avons pris la précaution de placer dans le fond de la cellule une couche de tétrachlorure de carbone pour éviter tout échange entre l'amalgame tombé et la solution. Pour chaque goutte, le temps de contact avec la solution est donc celui de la vie de la goutte, c'est-à-dire le temps pendant lequel la goutte grossit attachée au capillaire, augmenté de la durée de la chute de la goutte dans la solution, après s'être détachée du capillaire. Pendant ce temps de contact, le courant n'est pas toujours le même.

Soit i_t le courant instantané pendant la vie de la goutte. Le courant moyen $\bar{i}$ est exprimé par :

$$\bar{i} = \frac{I}{t} \int_0^t i_t dt$$

Appelons i_{Max} le courant à la fin de la goutte, à l'instant du détachement. Pendant que la goutte est attachée au capillaire, l'activité passée en solution pendant 1,8 seconde sera proportionnelle à 1,8 $\bar{i}$. Pendant que la goutte traverse la couche de solution, sa surface est celle qu'elle a atteint à la fin de sa vie, et l'activité passée en solution sera proportionnelle au courant correspondant à cette surface maximum, c'est-à-dire à i_{Max} pendant le temps t_c de chute.

En intégrant les courbes temps-courant enregistrées, nous avons en moyenne sur dix intégrations $\bar{i} = i_{\text{Max}} \times 0,883$. Le temps de chute de la goutte n'est pas appréciable au chronomètre. L'épaisseur de la couche de solution entre le capillaire et le tétrachlorure de carbone est 2,5 cm.

La chute de la goutte d'amalgame dans la solution se fait sous l'action de trois forces, qui communiquent à la goutte une accélération γ .

$$(87) \quad F = m\gamma = mg - p - k \frac{dx}{dt}$$

mg est le poids de la goutte, p est la poussée d'Archimède, $k (dx/dt)$ est la résistance du liquide ; k est donné par la formule de Stokes :

$$(88) \quad k = 6 \pi \eta a$$

a = rayon de la goutte ; η est le coefficient de viscosité du mercure dans $\text{SO}_4\text{H}_2\text{N}$.

L'équation (87) peut alors s'écrire :

$$(89) \quad m \frac{d^2x}{dt^2} + k \frac{dx}{dt} = mg - p = f.$$

Pour la goutte d'amalgame,

$$(90) \quad mg - p = \frac{4}{3} \pi a^3 g (\delta - \delta')$$

δ étant la masse spécifique de l'amalgame ;

δ' étant la masse spécifique de la solution.

En résolvant l'équation (89), on obtient la solution générale :

$$(91) \quad x = A + \frac{f}{k} t + B e^{-\frac{k}{m} t}$$

Les conditions aux limites vont nous donner les valeurs de A et B . Pour $x = 0$, $t = 0$, on a : $A = 0$.

A l'instant initial de la chute, la vitesse est nulle : $(dx/dt) = 0$ pour $t = 0$.

Ce qui donne en dérivant, par rapport à t , l'équation (91),

$$(92) \quad \frac{dx}{dt} = \frac{f}{k} - B \frac{k}{m} = 0$$

$$\text{d'où} \quad B = \frac{mf}{k^2}$$

L'espace parcouru par la goutte est en fonction du temps :

$$(93) \quad x = \frac{f}{k} t + \frac{mf}{k^2} e^{-\frac{k}{m} t}$$

Dans les conditions de notre calcul :

$$\begin{aligned} a &= 0,053 \text{ cm} \\ \delta &= 13,6 \\ \delta' &= 1 \\ \eta &= 1,5 \\ g &= 981 \text{ cm.s}^{-2} \\ x &= 2,5 \text{ cm} \end{aligned}$$

L'équation (93) devient :

$$(94) \quad x = 5,13 t + 0,029 e^{-171 t} = 2,5 \text{ cm}$$

t étant le temps nécessaire à la goutte pour traverser la couche de solution de 2,5 cm.

La résolution graphique de l'équation (94) donne pour $x = 2,5 \text{ cm}$:

$$t = 0,485 \text{ seconde.}$$

Le temps de chute de la goutte est donc 0,485 seconde. Pendant ce temps-là, l'activité échangée entre l'amalgame et la solution est proportionnelle à $i_{\text{Max}} \times 0,485$.

Pendant le temps total de contact entre la goutte d'amalgame et la solution, le courant moyen mesuré sera donc :

$$\bar{I}_{\text{éq}} = \frac{(0,883 I_{\text{éq Max}} \times 1,8) + (I_{\text{éq Max}} \times 0,485)}{2,285} = 0,91 I_{\text{éq Max}}$$

Mais il est un facteur dont nous n'avons pas tenu compte, et qui n'est pas négligeable : pendant que la goutte traverse la solution, sa vitesse de chute correspond à une certaine agitation que nous ne pouvons pas apprécier et qui doit donc augmenter l'échange pendant la chute de la goutte. De sorte que nous avons en réalité :

$$\bar{I}_{\text{éq}} > 0,91 I_{\text{éq Max}}$$

Si nous reprenons les résultats expérimentaux obtenus dans les deux cas (mesure de $I_{eq\text{ Max}}$ et mesure de $\bar{I}_{eq}$) en introduisant les concentrations réelles correspondant aux concentrations initiales plus celle de corrosion, nous avons le rapport moyen, entre les valeurs mesurées, voisin de l'unité. Ceci est en accord avec le calcul que nous venons de faire.

Ce rapport étant connu, nous allons pouvoir étudier la cinétique de l'électrode à gouttes d'amalgame de Cd, aussi bien sur les courbes de la figure 23, obtenues par les mesures avec ^{115}Cd comme traceur, que sur les courbes de la figure 19 obtenues par la mesure en courant continu des pentes initiales des courbes tension-courant.

CHAPITRE V

CINÉTIQUE DE L'ÉLECTRODE A GOUTTES D'AMALGAME DE CADMIUM EN SOLUTIONS DE SULFATE DE CADMIUM

1° Processus partiels contrôlant la vitesse de la réaction électrochimique quand on fait varier les concentrations de l'amalgame et de la solution.

Notre étude théorique nous a permis de voir que divers phénomènes peuvent se produire simultanément sur une électrode, et nous allons essayer de les analyser en examinant les courbes des figures 19 et 23.

La corrosion de l'amalgame, comme nous l'avons observé, se traduit par une augmentation de la concentration en ions Cd^{++} à la surface de la goutte. Restent à examiner les phénomènes de transfert et de diffusion, puisque aucune réaction chimique associée n'apparaît dans nos conditions expérimentales.

Les courbes des figures 19 et 23 nous montrent que le rôle du transfert et de la diffusion des ions dans la solution comme celle des atomes dans le mercure, dépend essentiellement des concentrations relatives des deux espèces actives, plus précisément du potentiel d'équilibre des électrodes dans les solutions considérées.

a) Cas où la diffusion des ions Cd^{++} contrôle seule la vitesse de la réaction électrochimique sur l'électrode.

Examinons la figure 19. Pour des potentiels d'équilibre plus négatifs que -626 mV/ECS , les courbes $\log I_{eq}/V_0$ sont des droites de pente $+29,5\text{ mV}$ pour les courbes à amalgame constant, et des droites de pente nulle pour les courbes à solution constante. Pour de telles électrodes, la vitesse de la réaction est déterminée uniquement par la diffusion des ions Cd^{++} ; la polarisation due au transfert est négligeable, et la diffusion des atomes de Cd n'intervient pas davantage.

b) Cas où la diffusion des atomes de Cd contrôle seule la vitesse de la réaction électrochimique sur l'électrode.

La figure 19 montre que, pour des électrodes dont le potentiel d'équilibre est plus positif que -525 mV/ECS , les courbes $\log I_{eq}/V_0$ sont des droites de pente $-29,5\text{ mV}$ pour les courbes à solution constante et des droites de pente nulle pour les courbes à amalgame constant. Pour de telles électrodes, la vitesse de la réaction est déterminée uniquement par la diffusion

des atomes de l'amalgame ; la polarisation due au transfert est négligeable et la diffusion des ions Cd^{++} ne modifie en rien la vitesse de la réaction.

c) La diffusion des ions Cd^{++} et celle des atomes de Cd sont associées au transfert pour déterminer la vitesse de la réaction électrochimique sur l'électrode.

Pour des potentiels d'équilibre compris entre -625 mV et -525 mV/ECS, les trois processus envisagés sont superposés. Quand on passe des potentiels plus négatifs aux potentiels moins négatifs, l'influence de la diffusion des ions Cd^{++} diminue, tandis que celle de la diffusion des atomes augmente. A aucun moment le transfert ne devient prépondérant et ne détermine à lui seul la vitesse de la réaction, puisque nous n'observons pas de portion rectiligne dans le domaine du potentiel normal, là où notre étude théorique nous l'a fait prévoir. Nous pouvons donc dire que le transfert est rapide par rapport aux vitesses de diffusion dans nos conditions expérimentales et seul le calcul va nous permettre d'évaluer les paramètres du transfert, c'est-à-dire la constante de vitesse K et le coefficient de transfert α de l'équation (29).

2° Calcul des paramètres du transfert.

La formule (66) permet de calculer le courant de transfert I_0 à partir des courants d'échange à l'équilibre $I_{\text{éq}}$ que nous avons mesuré :

$$(95) \quad \frac{1}{I_0} = \frac{1}{I_{\text{éq}}} - \left[\frac{1}{I_A} + \frac{1}{I_K} \right]$$

D'autre part, nous avons établi que les courants limites de diffusion I_A et I_K peuvent être remplacés par les limites des courbes $\log I_{\text{éq}}/V_0$ à solution constante $I_{\text{éq}K}$ et à amalgame constant $I_{\text{éq}A}$. L'équation (95) peut s'écrire :

$$(96) \quad \frac{1}{I_0} = \frac{1}{I_{\text{éq}}} - \left[\frac{1}{I_{\text{éq}A}} + \frac{1}{I_{\text{éq}K}} \right]$$

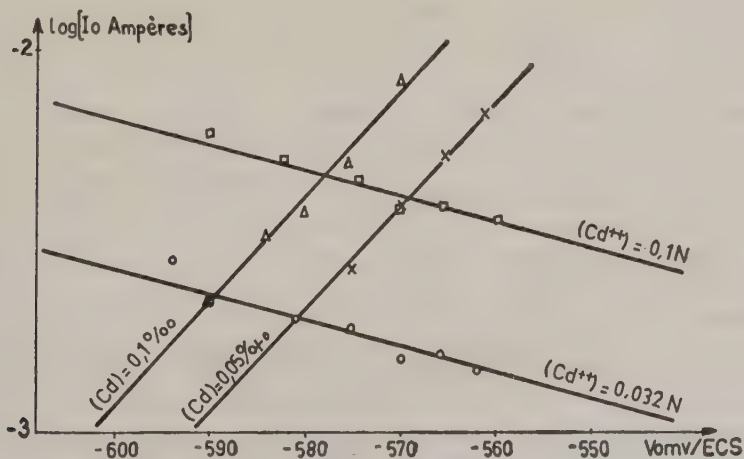


FIG. 26

Nous avons calculé les courants I_0 en nous servant du réseau de courbes obtenu à partir des mesures expérimentales de $(di/d\eta)_0$.

Nous avons fait ce calcul pour quatre courbes $\log I_{\text{éq}}/V_0$: $(\text{Cd}) = 0,05 \text{ ‰}$ et $(\text{Cd}) = 0,1 \text{ ‰}$ pour les courbes à amalgame constant, $(\text{Cd}^{++}) = 0,032 \text{ N}$ et $(\text{Cd}^{++}) = 0,1 \text{ N}$ pour les courbes à solution constante.

Sur ces courbes, nous avons relevé des points dont les potentiels d'équilibre sont proches du potentiel normal. Par chaque point, nous faisons passer deux courbes, l'une à amalgame constant, l'autre à solution constante, ce qui permet d'extrapoler les valeurs de $I_{\text{éqA}}$ et de $I_{\text{éqK}}$ correspondantes. Ces valeurs reportées dans l'équation (96) permettent alors de calculer I_0 . Nous donnons les valeurs de I_0 obtenues pour chaque courbe étudiée dans les quatre tableaux des pages suivantes. Ces valeurs nous ont permis d'établir les courbes $\log I_0/V_0$ à amalgame ou solution constants qui sont quatre droites (fig. 26).

TABLEAU 1. — Amalgame 0,1 ‰.

V_0 mV/ECS	— 570	— 575	— 580	— 584	— 590
$I_{\text{éq}} \mu\text{A}$	395	340	280	240	170
$I_{\text{éqK}} \mu\text{A}$	1 210	865	580	440	260
$I_{\text{éqA}} \mu\text{A}$	630	630	630	630	630
$I_0 \mu\text{A}$	8 500	5 040	3 850	3 260	2 220
$K \frac{\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}}{\text{Mol} \cdot \text{l}^{-1}}$	4,4			3,8	3,94

TABLEAU 2. — Amalgame 0,05 ‰.

V_0 mV/ECS	— 561	— 565	— 570	— 575	— 581	— 585
$I_{\text{éq}} \mu\text{A}$	230	210	190	160	130	109
$I_{\text{éqK}} \mu\text{A}$	1 150	810	595	395	260	190
$I_{\text{éqA}} \mu\text{A}$	300	300	300	300	300	300
$I_0 \mu\text{A}$	6 850	5 150	4 000	2 590	1 950	1 735
$K \frac{\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}}{\text{Mol} \cdot \text{l}^{-1}}$	4,28		4,24		3,9	

TABLEAU 3. — Solution SO_4Cd 0,032 N.

V_0 mV/ECS	— 562	— 566	— 570	— 576	— 581	— 590	— 594
I_{eq} μA	56,5	70	84	110	130	170	189
I_{eqK} μA	260	260	260	260	260	260	260
I_{eqA} μA	76	102	135	212	300	630	915
I_0 μA	1 440	1 590	1 530	1 900	1 950	2 220	2 850
$K \frac{\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}}{\text{Mol} \cdot \text{l}^{-1}}$		4,06		4,18	3,9	3,94	

TABLEAU 4. — Solution SO_4Cd 0,1 N.

V_0 mV/ECS	— 560	— 565,5	— 570,4	— 574,5	— 582,5	— 590
I_{eq} μA	148	200	250	300	400	500
I_{eqK} μA	770	770	770	770	770	770
I_{eqA} μA	193	290	410	550	990	1 850
I_0 μA	3 600	3 950	3 800	4 600	5 200	6 115
$K \frac{\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}}{\text{Mol} \cdot \text{l}^{-1}}$	3,54	3,44		4,40	3,54	

En calculant les pentes de ces droites, nous devons obtenir les coefficients de transfert α et $1 - \alpha$ suivant les équations (29) et (29') exprimées en logarithmes décimaux :

$$(97) \quad \left(\frac{\partial \log I_0}{\partial V_0} \right)_{(\text{Cd})=\text{cte}} = \alpha \cdot 2,3 \frac{n\mathcal{F}}{RT}$$

$$(98) \quad \left(\frac{\partial \log I_0}{\partial V_0} \right)_{(\text{Cd}^{++})=\text{cte}} = - (1 - \alpha) \cdot 2,3 \frac{n\mathcal{F}}{RT}$$

Les courbes ainsi tracées $\log I_0/V_0$ nous donnent (fig. 26) :

$$\alpha = 0,8 \quad 1 - \alpha = 0,2.$$

Le courant de transfert s'exprime par l'équation (25)

$$J_0 = K (\text{Cd})^{(1-\alpha)} (\text{Cd}^{++})^\alpha$$

dans laquelle J_0 représente la densité de courant, et K peut être considéré comme caractéristique du système étudié pour une température donnée. K est la densité de courant de transfert pour $(\text{Cd}) = (\text{Cd}^{++}) = 1 \text{ N}$.

Les courants I_0 que nous venons de calculer correspondent à la surface maximum de la goutte, soit $3,5 \text{ mm}^2$, et la densité de courant correspondante est :

$$J_0 = \frac{I_0}{3,5 \cdot 10^{-2}} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$$

Nous avons calculé K à partir des valeurs des courants de transfert ci-dessus en nous servant de la formule :

$$(99) \quad K = \frac{J_0}{(\text{Cd})^{(1-\alpha)} \cdot (\text{Cd}^{++})^\alpha} = \frac{I_0}{3,5 \cdot 10^{-2} (\text{Cd})^{(1-\alpha)} \cdot (\text{Cd}^{++})^\alpha}$$

ce qui nous a donné les valeurs de K portées dans les dernières lignes des quatre tableaux précédents. Nous obtenons :

$$K = 3,9 \pm 0,5 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2} / \text{Mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{ à } 25^\circ\text{C}.$$

Si nous reprenons l'expression de la constante de vitesse k_s établie par DELAHAY :

$$k_s = \frac{I_0}{n\mathcal{F} (\text{Cd})^{(1-\alpha)} \cdot (\text{Cd}^{++})^\alpha} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$k_s = \frac{K}{200} = 1,95 \cdot 10^{-2} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1} \text{ à } 25^\circ\text{C}.$$

On peut alors écrire le courant de transfert I_0 pour l'amalgame de Cd et les solutions de sulfate de Cd à 25°C :

$$I_0 = 1,95 n\mathcal{F} (\text{Cd})^{(1-\alpha)} \cdot (\text{Cd}^{++})^\alpha \quad \text{A} \cdot \text{cm}^{-2}.$$

Nous avons vu pages 23 et suivantes, que, par des méthodes différentes, RANGLES et SOMERTON [73], GERISCHER [26] et BERZINS et DELAHAY [27] ont trouvé respectivement pour la constante de vitesse les valeurs suivantes :

$$60 \cdot 10^{-2} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$4,2 \cdot 10^{-2} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$4,5 \cdot 10^{-2} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}.$$

Notre valeur de $1,95 \cdot 10^{-2} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ est un peu plus faible mais reste tout à fait comparable à celles obtenues par GERISCHER et BERZINS et DELAHAY.

D'autre part, la valeur 0,8 du coefficient de transfert α que nous trouvons est en accord avec les valeurs données par ces auteurs qui trouvaient respectivement 0,83 et 0,77 à 0,79. Nous avons donc réussi, en courant continu, à déterminer les paramètres du transfert d'une réaction électrochimique relativement rapide comme celle du système Cd^{++}/Cd (Hg) et nous obtenons une bonne concordance avec les résultats obtenus par des méthodes généralement considérées comme mieux adaptées aux réactions rapides.

Il faut remarquer, comme l'a fait GERISCHER [26], que ces résultats sont obtenus en présence d'électrolyte support. Nous-même n'avons pas utilisé un de ceux employés par ces auteurs. D'autre part, GERISCHER comme BERZINS et DELAHAY évaluent la surface de la goutte d'amalgame à partir du poids d'un nombre donné de gouttes et il reste tout de même une incertitude en ce sens que, dans leur montage expérimental, la goutte reste accrochée à un fil de platine qui peut modifier la surface réelle de l'électrode.

CONCLUSION

Nous avons démontré qu'il est possible d'étudier par des mesures de polarisation continue, sur électrode à gouttes, une réaction électrochimique aussi rapide que celles du système amalgame de Cd — sulfate de Cd.

Cette étude n'a été faite, par ailleurs, que par des mesures potentiostatiques, galvanostatiques ou en courant alternatif.

Il est intéressant de pouvoir comparer l'étude d'un même système par ces différentes méthodes. Ces études conduisent à des résultats équivalents, si l'on tient compte d'une influence possible de l'électrolyte support. Les méthodes en courant alternatif sont utilisées là où les mesures en courant continu échouent, mais on peut toujours craindre que les premières soient par trop artificielles et leur interprétation est délicate. D'autre part, l'étude, à l'aide de traceurs radioactifs, conduit au même résultat, compte tenu d'une marge d'erreur plus grande, et aussi de l'évaluation incertaine de la surface de contact, dans notre cas particulier.

Il nous paraît intéressant de remarquer que la détermination des paramètres du transfert pour une réaction rapide, comme celle que nous venons d'étudier, a été possible grâce à la méthode que nous avons proposée : étude des variations de $\log I_{eq}$ en fonction de V_0 . Cette méthode permet de travailler uniquement au voisinage de l'équilibre (pentes initiales des courbes tension-courant) ou à l'équilibre (traceurs) puisque l'évaluation de la diffusion se fait indirectement. C'est un avantage appréciable dans bien des cas où la détermination de la diffusion par la mesure du courant limite peut être une source d'erreurs (modification de surface, empoisonnement de l'électrode, etc.). Cette méthode permet également l'emploi des traceurs radioactifs, même lorsque la réaction est assez rapide pour que la correction de diffusion soit nécessaire, celle-ci pouvant s'évaluer par des mesures d'activité à l'équilibre.

Sur une électrode à gouttes, la vitesse du système amalgame de Cd — sulfate de Cd semble être la limite d'emploi de la méthode utilisée. Mais on peut envisager des réactions plus rapides à condition d'employer une électrode qui permette d'augmenter l'agitation et par suite diminuer l'importance de la diffusion.

Nous pensons que l'analyse d'une réaction d'électrode peut être faite à partir de la détermination expérimentale des courbes $\log I_{eq}/V_0$ dans tous les cas où l'on peut faire varier les concentrations des corps participant à la réaction, dans le cas de systèmes d'oxydo-réduction en solution, par exemple, aussi bien que dans le cas d'électrodes d'amalgame et de solutions du même métal.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] C.I.T.C.E., Comptes rendus de la 8^e réunion, Madrid, 1956, *Butterworths Scientif. Publ.*, Londres, 1958 p. 27.
- [2] DELAHAY P., « New Instrumental Methods in Electrochemistry », *Interscience Publ. Inc.*, New York, 1954.
- [3] GRAHAME D.C., *Ann. Rev. Phys. Chem. U.S.A.*, **6** (1955) p. 337.
- [4] AGAR J.N. et RANGLES J.E.B., *Ann. Report Progr. Chem. G.B.*, **51** (1954), p. 103.
- [5] BREYER B., *Rev. pure and applied Chem.*, **6** (1956), p. 249.
- [6] REMICK A.E., *J. Chem. Educ.*, **33** (1956), p. 565.
- [7] DELAHAY P., *Ann. Rev. Phys. Chem. U.S.A.*, **8** (1957), p. 229.
- [8] VETTER K.J., *Z. physik. Chem.*, **194** (1950), p. 284.
- [9] BUTLER J.A.V., *Trans. Faraday Soc.*, **19** (1924), p. 734.
- [10] AUDUBERT R., *J. Chim. Physique*, **21** (1924), p. 351.
- [11] ERDEY-GRUZ T. et VOLMER M., *Z. physik. Chem.*, A **150** (1930), p. 203.
- [12] GURNEY R.W., *Proc. Roy. Soc. London*, A **134** (1931), p. 137 et A **136** (1932), p. 378.
- [13] FOWLER R.H., *Trans. Faraday Soc.*, **28** (1932), p. 368.
- [14] FRUMKIN A.N., *Z. physik. Chem.*, A **164** (1933), p. 121.
- [15] AUDUBERT R., *J. Phys. et Radium*, **3** (1942), 8^e série, p. 81.
- [16] STERN O., *Z. Elektrochem.*, **30** (1924), p. 508.
- [17] BATICLE A.M., *C.R. Paris*, **240** (1955), p. 763.
- [18] HEYROVSKY J., *Chem. Listy*, **16** (1922), p. 256.
- [19] ILKOVIC D., *Coll. Czechoslov. Chem. Comm.*, **6** (1934), p. 498.
- [20] LINGANE J.J. et LOVERIDGE B.A., *J. Am. Chem. Soc.*, **72** (1950), p. 438.
- [21] KOUTECKY J., *Cs. Cas. Fys.*, **2** (1952), p. 117.
- [22] HANS W., HENKE W. et MEURER E., *Z. Elektrochem.*, **58** (1954), p. 836.
- [23] KOLTHOFF I.M. et LINGANE J.J., *Polarography*, Interscience Publ. Inc., New York, 1952.
- [24] HEYROVSKY J. et ILKOVIC D., *Coll. Czechoslov. Chem. Comm.*, **7** (1935), p. 198.
- [25] STROMBERG A.G., *Zhurn. Fiz. Khim. S.S.S.R.*, **29** (1955), p. 409.
- [26] GERISCHER H., *Z. Elektrochem.*, **57** (1953), p. 604.
- [27] BERZINS T. et DELAHAY P., *J. Am. Chem. Soc.*, **77** (1955), p. 6448.
- [28] STROMBERG A.G., *Zhurn. Fiz. Khim. S.S.S.R.*, **29** (1955), p. 2152.
- [29] GERISCHER H., *Angewandte Chem.*, **68** (1956), p. 20.
- [30] STROMBERG A.G. et BRAININA A.Z., *Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R.*, **97** (1954), p. 863.
- [31] LEWARTOWICZ E., *J. Chim. physique*, **49** (1952), p. 557.
- [32] DELAHAY P., *J. Am. Chem. Soc.*, **75** (1953), p. 1430.
- [33] STACKELBERG M. et TOOME V., *Z. Elektrochem.*, **58** (1954), p. 226.

- [34] STROMBERG A.G. et ZELANSKAIA A.I., *Trudy Komissii Anal. Khimii Akad. Nauk S.S.S.R., Otdel Khim. Nauk*, **4** (1952), 5.
- [35] ANDREIEVA et IOFA, *Vest. Moscov. Univ. Ser. fiz-mat. Nauk*, **11** (1956), 83.
- [36] LOSSEV B.B., *Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R.*, **107** (1956), p. 432.
- [37] ZAGAINOVA L.C. et STROMBERG A.G., *Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R.*, **105** (1955), p. 747.
- [38] STROMBERG A.G. et ZAGAINOVA L.C., *Zhurn. Fiz. Khim.*, **31** (1957), p. 1042.
- [39] DELAHAY P. et TRACHTENBERG I., *J. Am. Chem. Soc.*, **80** (1958), p. 2094.
- [40] DELAHAY P. et TRACHTENBERG I., *J. Am. Chem. Soc.*, **79** (1957), p. 2355.
- [41] FILIPOVIC I., *Archiv. Khem.*, **23** (1951), p. 133.
- [42] STROMBERG A.G., *Zhurn. Fiz. Khim.*, **27** (1953), p. 1287.
- [43] LYDERSEN D.L., *Acta Chem. Scand.*, **8** (1954), p. 1451.
- [44] STROMBERG A.G. et IVANTSOVA M.K., *Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R.*, **100** (1955), p. 303.
- [45] SANCHE J., ALBALADEJO J. et AREVALO A., *Anal. Real. Soc. Esp. Fis. Quim.*, **51 B** (1954), p. 455.
- [46] FURMAN N.H. et COOPER W.C., *J. Am. Chem. Soc.*, **72** (1950), p. 5667.
- [47] FURMAN N.H. et COOPER W.C., *J. Am. Chem. Soc.*, **74** (1952), p. 6183.
- [48] STREHLOV H. et STACKELBERG M., *Z. Elektrochem.*, **54** (1950), p. 51.
- [49] KOSSLER I., *Coll. Czechoslov. Chem. Comm.*, **15** (1950), p. 723.
- [50] TURNER R.C. et WINCKLER C.A., *Canad. J. Chem.*, **29** (1951), p. 469.
- [51] VLCEK A.A., *Coll. Czechoslov. Chem. Comm.*, **20** (1955), p. 400.
- [52] BONNEMAY M. et HAMELIN A., *C.R. Paris*, **222** (1946), p. 176.
- [53] IFFENECKER G., *C.R. Paris*, **242** (1956), p. 1303.
- [54] BALKANSKY M., thèse Paris, 1954.
- [55] BALKANSKY M., *Z. Elektrochem.*, **61** (1957), p. 141.
- [56] GERISCHER H., *Z. Elektrochem.*, **54** (1950), p. 362.
- [57] LEWARTOWICZ E., *J. Chim. Physique*, **49** (1952), p. 573.
- [58] VETTER K.J., *Z. Elektrochem.*, **55** (1951), p. 121.
- [59] GLASSTONE S., *Introduction to Electrochemistry*, New York, 1942, p. 460.
- [60] QUINTIN M., SUE P. et BIZOUARD M., *C.R. Paris*, **226** (1948), p. 1723.
- [61] KAYAS G., *C.R. Paris*, **226** (1948), p. 2144.
- [62] MILLER N.B. et PLESKOV V.A., *Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R.*, **74** (1950), p. 323.
- [63] FRONAEUS S., *Acta Chem. Scand.*, **7** (1953), p. 764.
- [64] FRONAEUS S., *Acta Chem. Scand.*, **8** (1954), p. 412.
- [65] FRONAEUS S., *Acta Chem. Scand.*, **10** (1956), p. 490.
- [66] FRONAEUS S. et OSTMAN C., *Acta Chem. Scand.*, **8** (1954), p. 961.
- [67] BUDOV G.M. et LOSSEV V.V., *Dokl. Akad. Nauk*, **122** (1958), p. 90.
- [68] VAN CAKENBERGHE J., *Bull. Soc. Chim. Belge*, **6** (1951), p. 10.

- [69] BAUER H.H. et ELVING P.J., *Analyt. Chem.*, **30** (1958), p. 341.
 - [70] RANDLES J.E.B., *Disc. Faraday Soc.*, **1** (1947), p. 11.
 - [71] RANDLES J.E.B., *Trans. Faraday Soc.*, **48** (1952), p. 828.
 - [72] RANDLES J.E.B. et SOMERTON K.W., *Trans. Faraday Soc.*, **48** (1952), p. 937.
 - [73] RANDLES J.E.B. et SOMERTON K.W., *Trans. Faraday Soc.*, **48** (1952), p. 951.
 - [74] GERISCHER H., *Z. Elektrochem.*, **58** (1954), p. 9.
 - [75] GERISCHER H., *Z. physik. Chem.*, **202** (1953), p. 292.
 - [76] GERISCHER H., *Z. physik. Chem.*, **202** (1953), p. 302.
 - [77] GERISCHER H. et KRAUSE M., *Z. physik. Chem. N.F.*, **10** (1957), p. 264.
 - [78] BATICLE A.M. et THOUVENIN Y., *C.R. Paris*, **248** (1959), p. 794.
 - [79] VETTER K.J., *Z. physik. Chem.*, **199** (1952), p. 285.
 - [80] QUINTIN M., *Activité et interaction ionique*, édit. Hermann, Paris, 1935.
 - [81] BRESLE A. et WAHLIN E., *Acta Chem. Scand.*, **10** (1956), p. 935.
 - [82] WAHLIN E., *Radiometer Polarograph*, p. 113.
 - [83] LINGANE J.J., *J. Am. Chem. Soc.*, **75** (1953), p. 788.
 - [84] BRESLE A., *Acta Chem. Scand.*, **10** (1956), p. 947.
 - [85] LINGANE J.J., *Analyt. Chem.*, **21** (1949), p. 45.
 - [86] BRESLE A., *Science Tools*, **1-2** (1956), p. 9.
 - [87] BRAUER K. et STREHLOV H., *Z. physik. Chem. N.F.*, **17** (1958), p. 336.
 - [88] FRUMKIN A.N., *Troudy Vtoroi Konferentsii po korizii metallov*, **1** (1940).
 - [89] DOURDINE I.A.V. et NIKOLAIEVA S.A., *Vest. Leningradsk. Instit.*, **5** (1955), p. 163 ; et **4** (1956), p. 83.
 - [90] KRAVTSOV V.I. et LOGUINOVA I.S., *Zhurn. Fiz. Khim.*, **31** (1957), p. 2438.
 - [91] STROMBERG A.G., *Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R.*, **85** (1952), p. 831.
 - [92] SMIRNOVA, SMIRNOV et ANTROPOV L.I., *Naoutch. Troudy Novotcherkasskovo Politekhn. Instit.*, **34** (1956), p. 69.
 - [93] KRIOUKOVA T.A., *Zhurn. Fiz. Khim.*, **21** (1947), p. 365.
 - [94] BATICLE A.M. et THOUVENIN Y., *C.R. Paris*, **248** (1959), p. 1330.
 - [95] FEUILLADE G., thèse Paris, 1956.
 - [96] GUITTON J., thèse Paris, 1958.
 - [97] ROYON J., thèse Paris, 1959.
-

TABLE DES MATIÈRES

Introduction	5
PREMIÈRE PARTIE. — Notions générales sur les réactions d'électrodes à gouttes	6
CHAPITRE I. — <i>Théorie générale des réactions d'électrode : exposé et historique</i>	6
CHAPITRE II. — <i>Notions générales sur les électrodes à gouttes</i>	9
DEUXIÈME PARTIE. — Application, aux électrodes à gouttes d'amalgame, de la théorie générale des réactions d'électrode, et méthodes d'étude des réactions d'électrode	12
CHAPITRE I. — <i>Application de la théorie des réactions d'électrode, aux électrodes à gouttes d'amalgame</i>	12
a) Polarisation de transfert seule	12
b) Polarisation de diffusion associée à la polarisation de transfert	14
c) La polarisation de transfert est négligeable devant la polarisation de diffusion	15
CHAPITRE II. — <i>Exposé bibliographique des méthodes utilisées pour l'étude des réactions d'électrode</i>	16
A. - Méthodes en courant continu	17
B. - Mesure du courant d'échange, à l'équilibre, par la détermination expérimentale de la pente initiale des courbes tension-courant	19
C. - Mesure du courant d'échange, à l'équilibre, à l'aide des traceurs radioactifs	21
D. - Aperçu sur les méthodes en courant alternatif	23
CHAPITRE III. — <i>Calcul théorique pour l'utilisation des I_{eq} et méthode proposée</i>	25
TROISIÈME PARTIE. — Appareillage et technique expérimentale	28
CHAPITRE I. — <i>Conditions expérimentales</i>	28
A. - Les amalgames et les solutions	28
B. - La thermostatisation de l'ensemble expérimental	29
C. - La circulation d'azote	29
D. - L'électrode à gouttes et la contre-électrode	30
E. - La cellule d'électrolyse et la sonde	30
F. - L'électrode de référence	31

CHAPITRE II. — <i>Les mesures électriques</i>	31
A. - Circuit d'alimentation de l'électrolyse et mesure du courant	32
B. - Mesure du potentiel.....	33
C. - Mesure des pentes initiales des courbes tension-courant et tracé de ces courbes.....	33
CHAPITRE III. — <i>Les mesures à l'aide des traceurs radioactifs</i>	34
QUATRIÈME PARTIE. — Etude expérimentale et interprétation des résultats	36
CHAPITRE I. — <i>Mesures expérimentales préliminaires</i>	36
A. - Choix de la période de la goutte, et ses constantes géométriques	36
B. - Mesure de la chute ohmique dans la cellule.....	38
C. - Mesure du courant résiduel.....	40
D. - Corrosion de la contre-électrode.....	42
E. - Corrosion de l'amalgame.....	43
1° Enrichissement de la concentration totale de la solution	43
2° Influence de la corrosion sur la concentration superficielle de la goutte.....	44
CHAPITRE II. — <i>Etude des courbes tension-courant</i>	46
CHAPITRE III. — <i>Etude, en fonction de V_0, de la variation de $\log I_{\epsilon q}$ déterminé à partir des pentes initiales des courbes tension-courant</i>	49
1° Détermination expérimentale des pentes initiales, calcul de $I_{\epsilon q}$	49
2° Etablissement des courbes $\log I_{\epsilon q}/V_0$	49
3° Examen des courbes.....	51
CHAPITRE IV. — <i>Etude, en fonction de V_0, de la variation de $\log I_{\epsilon q}$ mesuré à l'aide des traceurs radioactifs</i>	52
1° Détermination expérimentale des courants $I_{\epsilon q}$	52
2° Etablissement des courbes $\log I_{\epsilon q}/V_0$	53
3° Examen des courbes.....	54
4° Comparaison des courants $I_{\epsilon q}$ obtenus par la mesure des pentes initiales ou par la mesure faite à l'aide de ^{115}Cd	55
CHAPITRE V. — <i>Cinétique de l'électrode à gouttes d'amalgame de cadmium en solution de sulfate de cadmium</i>	58
1° Processus partiels contrôlant la vitesse de la réaction électrochimique quand on fait varier les concentrations de l'amalgame et de la solution.....	58
2° Calcul des paramètres du transfert.....	59
Conclusion	63
Bibliographie	64

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

**“La notion de hauteur équivalente à un plateau
théorique en analyse chromatographique”.**

Vu et approuvé :

Paris, le 5 Mai 1959

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

J. PÉRÈS

Vu et permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

Jean SARRAILH.

DEUXIÈME THÈSE

"La notion de hauteur équivalente à un plateau
théorique en analyse chromatographique"

IMPRIMERIE PÉRE

14, rue du Dr-Lucas-Championnière, Paris (XIII^e)

